ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BORN-CAMBRIDGE, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COHEN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, DONNAN-LONDON, DRUCKER-UPSALA, EBERT-KARLSRUHE, EINSTEIN-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-KOPENHAGEN, FREUNDLICH-LONDON, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERSFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG i. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDÉ-COLUMBUS, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-OXFORD, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GENF, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-LONDON, POLANYI-MANCHESTER, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SIMON-OXFORD, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-PITTSBURGH, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TURANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN
UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

170. BAND, 5./6. HEFT

MIT 62 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im November 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 20.00

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

J. Malsch und *G. S. Hartley*, Über den Wien-Effekt eines langkettigen Salzes in wäßerigen Lösungen und eine für kurze Stromdauern zweckmäßige Abänderung der Messmethode. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 8. 34) 321

A. Stern und *H. Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 34) 337

H. v. Halban und *G. Kortüm*, Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Die Dissoziationskonstante des o-Dinitrophenols und der Geltungsbereich der Debye-Hückel.schen Grenzformel. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 8. 34) 351

G. Tammann, Über Umwandlungen in homogenen Stoffen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 8. 34) 380

E. Docklemann und *E. Lange*, Wasser als schwacher Elektrolyt in den Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 34) 391

A. Thiel und *C. Kayser*, Über Korrosionserscheinungen. 16. Mitteilung. Die Lokalisation der hemmenden Wirkung oberflächenaktiver Stoffe bei der Auflösung von Metallen in Säuren. (Eingegangen am 13. 8. 34) . . 407

J. R. Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXII. Vergleichende röntgenspektrographische Beobachtungen über das Retrogradieren von Stärkekleister aus verschiedenen nativen Stärkearten. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 34) 421

J. R. Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXIII. Über den Einfluss der Alkoholkonzentration auf das röntgenographische Retrogradieren von alkoholhaltigem Stärkekleister. (Zur Theorie und Praxis der Alkoholentwässerung von Stärkepräparaten als Vorbereitung zur Röntgenaufnahme.) (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 34) 430

Bücherschau.

A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie 440
W. Bader, Die Technik der chemischen Operationen 441
J. Schmidt, die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1932 442
Autorenregister von Band 170 443

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Sven Bodforss und *Harald Kaimer*, Zur Elektrochemie des Magnesiums. II. Mitteilung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 34.)

N. Fuchs, Zur Theorie der Koagulation. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 34.)

I. I. Eiberman, Zur Theorie der Kataphorese und Elektroosmose. (Eingegangen am 15. 10. 34.)

Docklemann und *Fromherz*, Über die Lichtabsorption und Assoziation der Cadmium-, Zink- und Kupferhalogenide in wäßeriger Lösung. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 34.)

Konstanty Hrynakowski und *Marja Semptowna*, Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse festflüssig im Zweistoffsystem β-Naphtol-β-Naphtylamin. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 10. 34.)

Über den WIEN-Effekt eines langkettigen Salzes in wässerigen Lösungen und eine für kurze Stossdauern zweckmässige Abänderung der Messmethode.

Von

J. Malsch und G. S. Hartley.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 34.)

Es wurde der WIEN-Effekt in wässerigen Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Bei sehr grossen Verdünnungen fand sich ein sehr kleiner Effekt von ähnlicher Grössenordnung, wie er in normalen Elektrolyten gefunden wurde (unter $^1/_{1000}$ norm.) mit grösserer Konzentration steigt der Effekt stark an, der dann bei etwa $^1/_{500}$ norm. sehr grosse Werte annimmt. Er steigt zum Teil beträchtlich über den Wert der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und unterscheidet sich also grundsätzlich von dem bisher in gewöhnlichen Elektrolyten beobachteten WIEN-Effekt.

Eine Fehlerquelle der MALSCH-WIENschen Anordnung bei Messungen mit sehr kurzen Stossdauern wird aufgedeckt und ihre Beseitigung beschrieben.

A. Der Effekt und seine Deutung.

1. Die bisherigen Beobachtungen des WIEN-Effektes.

Der WIEN-Effekt, d. h. die Abweichungen vom OHMschen Gesetz bei hohen elektrischen Feldstärken in elektrolytischen Lösungen hat unsere Kenntnis von der Natur dieser Lösungen sehr bereichert, insbesondere in Zusammenhang mit den Theorien von P. DEBYE und seinen Mitarbeitern.

Abweichungen vom OHMschen Gesetz nach der Methode von J. MALSCH und M. WIEN[1]) sind in grosser Zahl beobachtet worden[2]). Die Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

a) In starken Elektrolyten nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Feldstärke zu und erreicht schliesslich bei gut messbaren Feldstärken einen Grenzwert, der jedoch unterhalb der Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnung bleibt. Dieser experimentelle Befund ist gut durch die DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERsche Theorie der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen zu erklären[3]).

[1]) MALSCH, J. und WIEN, M., Ann. Physik **83** (1927) 305. [2]) WIEN, M., Ann. Physik **83** (1927) 327. Physik. Z. **28** (1927) 834. Ann. Physik **85** (1928) 795; (5) **1** (1929) 400. BAUER, F., Ann. Physik (5) **6** (1930) 253. POSSNER, H., Ann. Physik (5) **6** (1930) 875. SCHIELE, J., Ann. Physik (5) **13** (1932) 811. Physik. Z. **34** (1933) 61. [3]) JOOS, G., Physik. Z. **29** (1928) 755. BLUMENTRITT, M., Ann. Physik **85** (1928) 812; **1** (1929) 196.

b) In schwachen Elektrolyten tritt nach M. WIEN und seinen Schülern zu dem eben beschriebenen Effekt noch ein weiterer, der aber dadurch erklärt werden kann, dass ein Teil der vorhandenen nichtdissoziierten Moleküle unter dem Einfluss der hohen Feldstärke noch in Ionen zerfällt, sei es durch Stossionisation, sei es durch direkte Einwirkung des Feldes. Auch infolge dieses Einflusses kann die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung λ_∞ nicht überschritten werden. Ein Grenzwert konnte bei schwachen Elektrolyten bisher nicht erreicht werden. Die in hohen Feldern gemessenen Leitfähigkeiten bleiben immer noch erheblich hinter λ_∞ zurück.

c) In kolloidalen Lösungen ist der WIEN-Effekt bisher nur in einem einzigen Falle beobachtet worden. Da die Beobachtung an einer chemisch komplizierten Substanz, nämlich an Agar-Agar vorgenommen wurde, konnte auch keine einfache Erklärung der Versuche gegeben werden. Beobachtet wurde ein sehr grosser Effekt[1]), ähnlich wie bei schwachen Elektrolyten. Agar-Agar verhält sich nun chemisch sowohl wie ein schwacher Elektrolyt als auch wie ein Kolloid, das ein zähes Sol bildet. Da nun der WIEN-Effekt sicher geeignet ist, weitere Aufklärung über die ausserordentlich komplizierten Verhältnisse in Kolloiden zu geben, ist im folgenden zunächst nur an einem Beispiel der Versuch gemacht, an einer verhältnismässig chemisch einfachen kolloidalen Lösung aus dem WIEN-Effekt Aussagen über die Konstitution der Lösung zu machen.

2. Die elektrochemischen Eigenschaften kolloidaler Lösungen[2]).

Kolloidale Lösungen sind dadurch charakterisiert, dass in ihnen Teilchen vorhanden sind, die sehr viel grösser sind wie gewöhnliche Moleküle. Bei der Mehrzahl derartiger Lösungen haben diese Partikel grosse elektrische Ladungen, ohne die sie nicht fähig wären, auf unbestimmte Zeit in der Suspension zu bleiben. Die kolloidalen Lösungen können demnach als Elektrolyte angesehen werden, bei denen einige der Ionen sehr gross und sehr hochwertig sind. Wegen der letzteren Eigenschaft sollten wir erwarten, dass sie einen sehr grossen WIEN-Effekt haben.

Die Ladung des kolloidalen Teilchens kann etwa dadurch zustande kommen, dass fremde Ionen adsorbiert werden, wie z. B. in

[1]) SCHIELE, J., Physik. Z. **34** (1933) 61. [2]) Da in Physikerkreisen die Eigenschaften der Kolloide weniger bekannt sein dürften, sind die für unsere Versuche wichtigen Merkmale kurz dargestellt.

einem Goldsol. Die Eigenschaften derartiger Sole hängen im allgemeinen von ihrer Geschichte ab und variieren mit der Zeit. Sie sind gewöhnlich nur stabil in einem beschränkten Bereich der Elektrolytkonzentration. Ausser den kolloidalen Teilchen enthalten derartige Lösungen im allgemeinen viele einfache Ionen entgegengesetzter und derselben Ladung. Daher sind sie zu kompliziert, als dass ihr Verhalten in hohen elektrischen Feldern bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse von grosser Bedeutung für die Theorie wäre.

In anderen Kolloiden, den sogenannten kolloidalen Elektrolyten, kommt die Ladung zustande durch Ionisation von Molekülgruppen, die chemisch untrennbar von der gelösten Substanz sind. In den in der Natur auftretenden kolloidalen Elektrolyten, den Gummistoffen, Proteinen usw. sind diese Gruppen meistens schwach basisch oder sauer. Diese Substanzen, die also sowohl kolloidale Elektrolyte als auch gewöhnliche schwache Elektrolyte darstellen, geben, wenn ihre Salze gebildet werden, Anlass zu Hydrolyse von einer sehr komplizierten Art. Sie sind darüber hinaus sehr schwer in einem hohen Reinheitsgrad darzustellen und in den meisten Fällen ist ihre chemische Zusammensetzung nicht gut bekannt.

Es gibt indessen eine andere Klasse kolloidaler Elektrolyte, bei denen keine schwach sauren oder basischen Gruppen vorhanden sind, wie z. B. die langkettigen quaternären Ammoniumsalze, die Salze von langkettigen Sulfonsäuren usw., im allgemeinen Salze, deren eines Ion eine lange Paraffinkette mit einer ionisierten Gruppe am Ende darstellt. Diese Gruppe ist sowohl in sauren, als auch alkalischen Lösungen ionisiert. Die in den Lösungen dieser Salze auftretenden Partikel kolloidaler Dimensionen werden durch Aggregation langkettiger Ionen gebildet, wahrscheinlich ungefähr so, wie es in Fig. 1 angedeutet ist und wie aus den Arbeiten von MacBain[1]) und seinen Mitarbeitern hervorgeht. MacBain hat in der Hauptsache Seifen untersucht, die

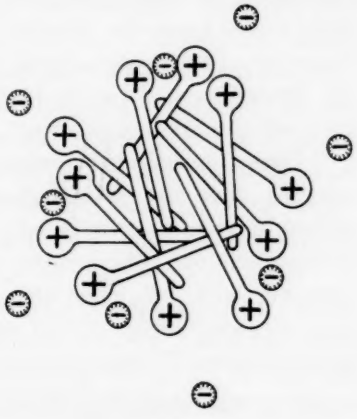

Fig. 1.

[1]) Siehe z. B. MacBain, Laing und Titley, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1279.

sich als Salze von langkettigen Carboxylsäuren im wesentlichen ähnlich verhalten wie die obengenannten Substanzen mit der Ausnahme, dass sie ausserordentlich stark hydrolysiert sind und infolgedessen für das Studium in verdünnten Lösungen komplizierte Versuchssubstanzen bilden.

Die unhydrolysierten langkettigen Salze sind demnach wahrscheinlich die einfachsten Beispiele kolloidaler Elektrolyte und darum gut geeignet zu einer vorläufigen Prüfung des WIEN-Effektes an Kolloiden. Da sie, wie wir sogleich sehen werden, ausserdem spezielle ihnen eigentümliche Probleme bieten, war zu vermuten, dass die Messung des WIEN-Effektes sich als eine nützliche Angriffsmethode zu ihrer Erforschung erweisen würde.

MACBAIN leitete als erster die Existenz von Aggregaten in Seifenlösungen ab sowohl aus der Beobachtung, dass dieselben eine gute elektrische Leitfähigkeit kombiniert mit sehr niedrigem osmotischem Druck zeigten, als auch aus Leitfähigkeitsmessungen allein. Die Äquivalentleitfähigkeit dieser Substanzen als Funktion der Konzentration geht nämlich durch ein Minimum, um dann mit wachsender Konzentration zu steigen. Diesen Wiederanstieg schob MACBAIN der Bildung von Aggregaten höherer Beweglichkeit aus weniger beweglichen Ionen zu. Die Beweglichkeit des Aggregates muss grösser sein als die der Einzelionen, da seine Ladung verhältnismässig stärker vermehrt wird wie die Reibungskräfte[1]), wie aus dem STOKESschen Gesetz folgt.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[2]) über die Leitfähigkeit von Lösungen der höheren Alkylsulfate zeigt nun, dass in sehr verdünnten Lösungen die Äquivalentleitfähigkeit nur sehr langsam mit wachsender Konzentration abfällt. Dagegen tritt bei einer ziemlich gut bestimmbaren Konzentration dann ein sehr steiler Abfall ein. Andere langkettige Salze zeigen ein ganz ähnliches Verhalten[3]), unter anderen auch das für diese Beobachtungen gewählte Cetylpyridiniumchlorid ($C_{16}H_{33}\overset{+}{N}C_5H_5\bar{Cl}, H_2O$). Es ist wahrscheinlich, dass dieser plötzliche Abfall, viel mehr als die später folgende langsame Zunahme, das erste Anzeichen von Micellenbildung aus Ionen ist. Aus der Schärfe des Knickpunktes muss man dann gemäss der Schlussweise von GRINDLEY und BURY[4]) vermuten, dass die Micelle eine grosse Menge von Einzelionen enthält. Wenn diese Ansicht korrekt ist und wenn es die Ionen sind und nicht die Moleküle,

[1]) MACBAIN, Trans. Faraday Soc. **9** (1913) 99. [2]) LOTTERMOSER, A. und PÜSCHEL, F., Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [3]) Nach unveröffentlichten Arbeiten aus dem University College, London. [4]) GRINDLEY und BURY, J. chem. Soc. London **1929**, 679.

welche Aggregate bilden (die Existenz von Molekülen in diesen Lösungen scheint uns ausserordentlich unwahrscheinlich, da wir erwarten sollten, dass diese Salze starke Elektrolyte sind), müssen wir dann aber auch über die Schwierigkeiten hinwegkommen, dass solche Aggregatbildungen auf Grund des STOKESschen Gesetzes zu einem Anstieg anstatt der wirklich eintretenden Verminderung der Leitfähigkeit führen würden. Der Abfall muss dann sekundären Effekten zuzuschreiben sein: wenn sich die Aggregate bilden, wird sich eine dichte Atmosphäre von kleinen Gegenionen darum herum bilden und die Leitfähigkeit wird dann erniedrigt werden dank der Faktoren, wie sie die DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERsche Theorie liefert. Dadurch werden sehr grosse Effekte auftreten, da das Kolloidteilchen eine sehr hohe Ladung besitzt. Ausserdem werden viele dieser kleinen Ionen wahrscheinlich infolge der hohen Konzentration der Gegenionen in der Atmosphäre und wegen der grossen elektrostatischen Anziehungskräfte fest an dem Partikel haften[1]). In diesen Effekten wäre die starke Erniedrigung der Äquivalentleitfähigkeit zu suchen, die normalerweise beobachtet wird. Wenn die Leitfähigkeit aber bei sehr hohen Feldern gemessen wird, sollten wir erwarten, dass diese beiden leitfähigkeitsvermindernden Effekte verkleinert werden, weil die Partikel aus ihrer Atmosphäre schneller herausgezogen werden, als die letztere Zeit hat, sich zu bilden, ähnlich wie in gewöhnlichen Elektrolyten. Infolge der beiden soeben erwähnten sekundären Effekte ist es unter diesen Bedingungen daher denkbar, dass die Äquivalentleitfähigkeit über den Wert der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung hinaus steigt.

Eine praktische Antwort auf die hier diskutierten Konstitutionsfragen kann also die Messung der Leitfähigkeit dieser Substanz in sehr hohen Feldern liefern: in der Tat wurde, wie nun näher ausgeführt werden soll, gefunden, dass in hohen Feldern die Äquivalentleitfähigkeit plötzlich mit wachsender Konzentration ansteigt und zwar bei derselben Konzentration, bei welcher die normale Leitfähigkeit fällt.

3. Das Verhalten kolloidaler Lösungen in hohen elektrischen Feldern. Messungen mit Cetylpyridiniumchloridlösungen.

Bevor auf Einzelheiten der Messungen eingegangen wird, sollen die Versuchsergebnisse und ihre Erklärung vorweggenommen werden.

[1]) ROBINSON und MOILLET, Proc. Roy. Soc. London (A) **143** (1934) 360.

1. Versuche mit ein und derselben Stossdauer (der Grössenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} sec) bei verschiedenen Konzentrationen. Sie sind zusammenfassend in Fig. 2 (Stossdauer $8 \cdot 10^{-7}$ sec) dargestellt, die die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration sowohl für sehr kleine Spannung als auch für 50, 100, 150 und 200 kV/cm wiedergibt. Als wesentliches Resultat ergibt sich aus diesen

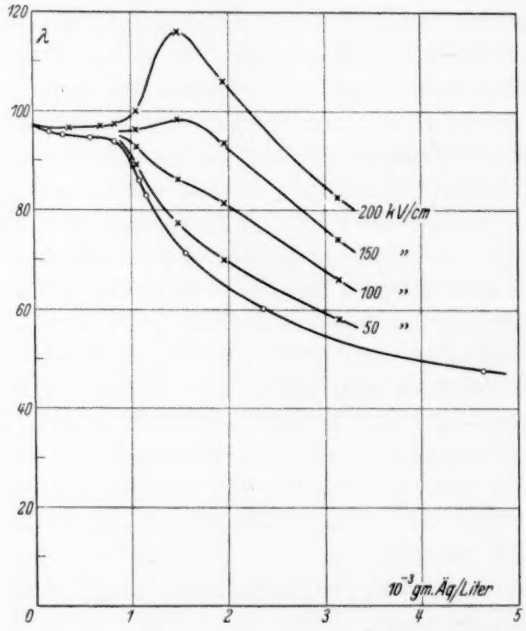

Fig. 2. Äquivalent-Leitfähigkeit von Cetylpyridiniumchlorid bei gewöhnlichen (○) und hohen (×) Feldstärken.

Versuchen: Die für hohe Feldstärken gemessenen Leitfähigkeitswerte überschreiten die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zum Teil beträchtlich, so dass ein grundsätzlich neuer Effekt, der bei gewöhnlichen Elektrolyten nicht vorhanden ist, auftritt. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit tritt genau in dem Konzentrationsgebiet ein, in dem der steile Abfall der normalen Äquivalentleitfähigkeit beginnt. Im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen ist der Effekt klein und von derselben Grössenordnung wie der bei starken Elektrolyten gemessene WIEN-Effekt. λ_∞ wird hier nicht überschritten.

Der Verlauf der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der elektrischen Feldstärke ist für zwei Konzentrationen aus den im einzelnen später diskutierten Fig. 3 und 7 zu ersehen. Die Kurven der Fig. 3 und 7 sind charakteristisch: trotz der grossen Änderungen konnten irgendwelche Andeutungen einer Sättigung nicht gefunden werden.

Die Erklärung ergibt sich in der Tat zwanglos aus unseren Vorstellungen: Im Gebiet kleiner Konzentrationen verhält sich das Kolloid wie ein starker Elektrolyt, also tritt nur eine kleine Erhöhung (normaler WIEN-Effekt) auf; die gemessenen Leitfähigkeitswerte bleiben in Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERschen Theorie

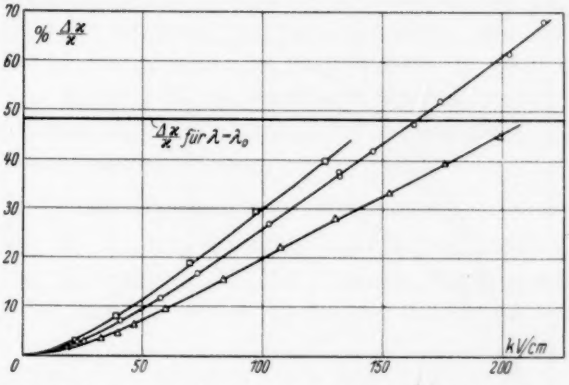

Fig. 3. Bei verschiedenen Stossdauern. △ $2 \cdot 10^{-7}$, ○ $8 \cdot 10^{-7}$, □ $16 \cdot 10^{-7}$ sec. $(C_{16}H_{33}NC_5H_5)Cl$. $x = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$.

unterhalb der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung λ_∞. Sobald nun aber in den Lösungen hochpolyvalente Ionen vorhanden sind, wird ein Teil der darin gebundenen Gegenionen frei, die Leitfähigkeit steigt stark an. Dabei kann λ_∞ sehr wohl überschritten werden, denn wir haben nun in der Lösung ausser einer vermehrten Anzahl schnell beweglicher Ionen noch die nunmehr stärker geladenen hochpolyvalenten Ionen[1]).

2. Einfluss der Stossdauer auf den Effekt. Versuche mit den Stossdauern 2, 8 und $16 \cdot 10^{-7}$ sec ergaben bei derselben Entladungs-

[1]) Man könnte zunächst daran denken, die grossen Leitfähigkeitsänderungen dadurch zu erklären, dass eine Orientierung der langkettigen Ionen im elektrischen Feld und damit eine Erhöhung der Beweglichkeit eintreten könnte. Dann müssten die grossen Effekte aber auch bei sehr verdünnten Lösungen auftreten, was aber nicht der Fall ist.

form eine regelmässige Vermehrung des Effektes mit wachsender Stossdauer. In Fig. 3 ist für eine Leitfähigkeit $\varkappa = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ der Effekt für die oben angegebenen Stossdauern dargestellt. Ein ähnlicher Effekt wurde indessen bereits von M. WIEN bei gewöhnlichen Elektrolyten ebenfalls gefunden[1]). Zu Kontrollzwecken wurden die entsprechenden Messungen an Bariumferricyanid ausgeführt und dabei die WIENschen Ergebnisse bestätigt[2]) (siehe Fig. 4). Der Effekt hängt demnach wohl nur mit Wirkungen der Ionenatmosphäre (endliche Relaxationszeit) zusammen und ist nicht für die kolloidalen Lösungen charakteristisch. Die Versuche wurden ausgeführt, weil

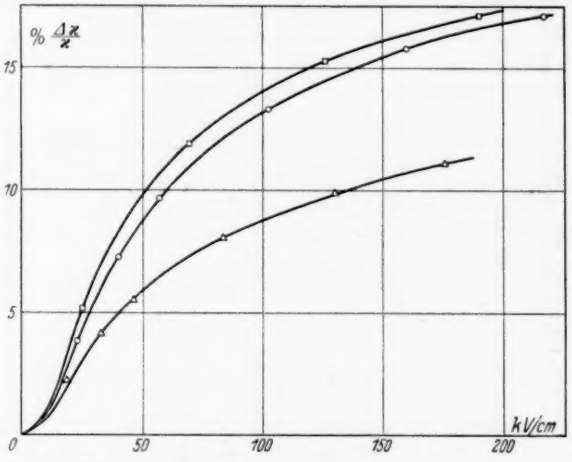

Fig. 4. Bei verschiedenen Stossdauern. △ $2 \cdot 10^{-7}$, ○ $8 \cdot 10^{-7}$, □ $16 \cdot 10^{-7}$ sec. $Ba_3(Fe(CN)_6)_2$. $\varkappa = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$.

man vermuten könnte, dass unter der Wirkung der starken Felder die Aggregationen der langkettigen Einzelionen selbst zerfallen könnten, insbesondere in Hinblick auf die abstossende Wirkung der Ladungen. Ein solcher Zerfallsprozess würde nun aber eine gewisse Zeit beanspruchen, er sollte sich also in diesen Versuchen bemerkbar machen. Da, wie eingangs gesagt worden ist, das hochpolyvalente Ion einen grösseren Beitrag zur Leitfähigkeit liefert als die gleiche Zahl von einzelnen Ionen, müsste sich ein Zerfall in einer Leitfähigkeitsverringerung bemerkbar machen. Unsere Versuche zeigen also,

[1]) WIEN, M., Ann. Physik **83** (1927) 340. [2]) Nach den Fig. 3 und 4 scheint es, dass der Verlauf des Zeiteffekts als Funktion der Stossdauer in beiden Fällen etwas verschieden ist.

dass im Intervall von 10^{-7} bis 10^{-6} sec ein solcher Zerfall höchstwahrscheinlich nicht eintritt, dass er bei noch viel kürzeren Zeiten vor sich geht, ist wohl auch kaum anzunehmen.

B. Zu den Versuchen.

1. Wahl der Substanz.

Cetylpyridiniumchlorid (Molekulargewicht 358) wurde benutzt, da es im Gegensatz zu den anderen ähnlichen Salzen bei Zimmertemperatur sehr gut löslich ist. Ausserdem kristallisiert es gut und kann deshalb leicht rein dargestellt werden. Zunächst wurde eine Vorratslösung hergestellt, die dann soweit verdünnt wurde, wie es für die Messungen des WIEN-Effektes erforderlich war. Die dadurch erhaltenen Konzentrationen wurden rückwärts aus der mit der KOHLRAUSCH-Brücke gemessenen Leitfähigkeit in dem Messgefäss, welches in der MALSCH-WIEN-Apparatur benutzt wurde, bestimmt. Unabhängig davon wurde der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Konzentration vorher ermittelt.

2. Allgemeines zur Messmethode.

Es wurde die MALSCH-WIENsche Anordnung benutzt, und zwar mit induktiver Koppelung. In Fig. 5 ist der Hauptstromkreis dargestellt. Es hat sich für die Konstanz der Galvanometerausschläge

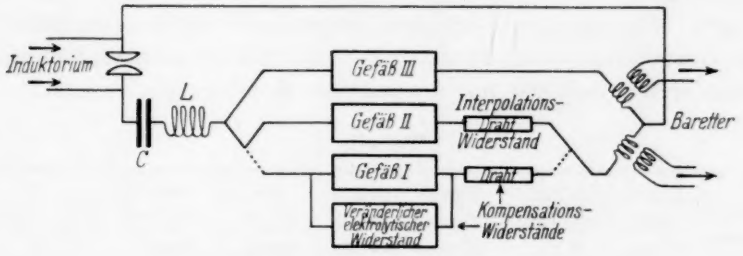

Fig. 5. Versuchsanordnung.

als sehr zweckmässig herausgestellt, alle Verbindungen, soweit sie nicht durch Quecksilberkontakte hergestellt werden konnten, zu verlöten. Jedes Gefäss stellt eine Kombination Widerstand—Kapazität dar. Die Widerstände betrugen etwa 200 Ohm, die Parallelkapazitäten[1]) etwa 120 cm. Es wurde bei drei verschiedenen Stossdauern

[1]) Die Parallelkapazitäten sind infolge der hohen Dielektrizitätskonstanten beträchtlich.

gearbeitet, die so gewählt wurden, dass dabei die Kurvenform im wesentlichen erhalten blieb, dass also das Dekrement[1]) $\delta = R\sqrt{C/L}$ dasselbe war. Die Störungen, die durch die Parallelkapazitäten auch für die Kurvenform auftreten können, wurden dabei nicht weiter berücksichtigt. In der folgenden Tabelle sind die Daten für die drei Stossdauern angegeben. Als Stossdauern sind dabei die Zeiten der ungedämpften Halbperioden $\tau = \pi\sqrt{LC}$ berechnet, da die Hauptenergiezufuhr in einer Zeit dieser Grössenordnung, auf die es hier nur ankommt, vor sich geht[2]). Die Tabelle enthält der Reihe nach: Kapazität C in cm, gesamte Selbstinduktion L in cm, Stossdauer $\tau = \pi\sqrt{LC}$, Dekrement $R\sqrt{C/L}$, das mittels zweier Messfunkenstrecken bestimmte Verhältnis der Maximalspannung am Widerstand V_m zur Funkenspannung V am Kondensator, dasselbe Verhältnis nach der Arbeit von Malsch und Wien berechnet, das Verhältnis der nach Malsch und Wien definierten mittleren wirksamen Spannung $\bar{V}$ zur Funkenspannung, und schliesslich die Kreisfrequenz. Bei diesen Berechnungen ist der Einfluss der Parallelkapazitäten nicht berücksichtigt; aus der verhältnismässig guten Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Maximalspannungen erkennt man aber, dass der Einfluss nicht sehr gross ist, nur bei der kürzesten Stossdauer ist ein beachtenswerter Einfluss festzustellen[3]). Hier erfährt die Maximalspannung am Widerstand durch die Parallelkapazität eine Erniedrigung[4]). Messungen mit den drei Stossdauern wurden ausgeführt für eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}29 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die anderen Konzentrationen wurde meistens nur die mittlere Kombination benutzt.

Tabelle 1.

Kombination	Kapazität in cm	Selbstinduktion in cm	Stossdauer $\cdot 10^7$ sec	Dekrement $R\sqrt{C/L}$	$100 \cdot V_m/V$ gem.	$100 \cdot V_m/V$ ber.	$100 \cdot \bar{V}/V$	$\omega \cdot 10^{-7}$
1	625	6000	2·0	1·08	46·5	55	37	1·55
2	2500	24000	8·1	1·08	55	55	45	0·39
3	5000	48000	16·2	1·08	54	55	44	0·19

[1]) Als Dekrement bezeichnet man gewöhnlich die Grösse $\vartheta = \pi \cdot \delta$. Bei der Berechnung ist für den Widerstand $(R_1 + R_2)/2 = 100\ \Omega$ einzusetzen. [2]) Vgl. die Kurven der Fig. 2 bei Wien, M., Ann. Physik **73** (1924) 166. [3]) Die mittlere Spannung $\bar{V}$ wurde in diesem Fall aus der gemessenen Maximalspannung unter Benutzung der Fig. 4 der Arbeit von Malsch und Wien (loc. cit.) berechnet. [4]) Über den Einfluss der Parallelkapazität auf den Verlauf der Entladungen in speziellen Fällen, siehe Malsch, J., Ann. Physik **84** (1927) 865.

Die drei Widerstandsgefässe — sämtlich mit Platinelektroden — befanden sich in einem grossen Ölthermostaten. Sie sind in Fig. 6 massstäblich gezeichnet. Im Kompensationswiderstand R_0 (Gefäss III) waren die Elektroden soweit voneinander entfernt, dass keine Feldstärkeeffekte auftraten (etwa 10 cm), als Füllflüssigkeit wurde eine

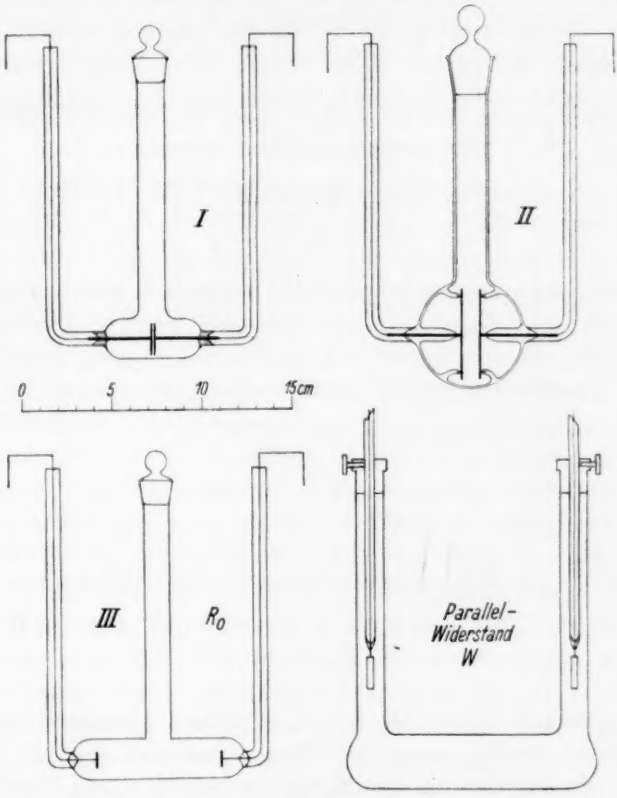

Fig. 6.

Kochsalz- oder Cetylpyridiniumchloridlösung verwendet. Parallel zu Gefäss III war in den meisten Fällen zur Kompensation der Kapazität des Messgefässes ein regulierbarer Hochspannungs-Ölkondensator von etwa 120 cm Kapazität geschaltet. Die eigentlichen Messgefässe für hohe und geringe Feldstärken I und II, deren Widerstände R_1 und R_2 sein mögen, wurden so konstruiert, dass ihre Widerstandskapazitäten möglichst nahe gleich waren. Die Elektroden hatten 0·9 mm bzw.

9 mm Abstand bei 2 cm^2 bzw. 20 cm^2 Oberfläche. Im Gefäss für niedrige Feldstärken R_2 konnte der Stromwärmeeffekt stets vernachlässigt werden.

3. Ausführung der Beobachtungen.

Die Messung geschah in der üblichen Weise durch Abgleichung der Zweige R_0 und R_1 bzw. R_0 und R_2 und zwar so, dass ein kleiner restlicher Galvanometerausschlag in der Barretteranordnung beobachtet wurde. Bei festem R_0 wurde also R_1 so lange variiert, bis bei zwei nahe beieinander liegenden Werten von R_1 Ausschläge erhalten

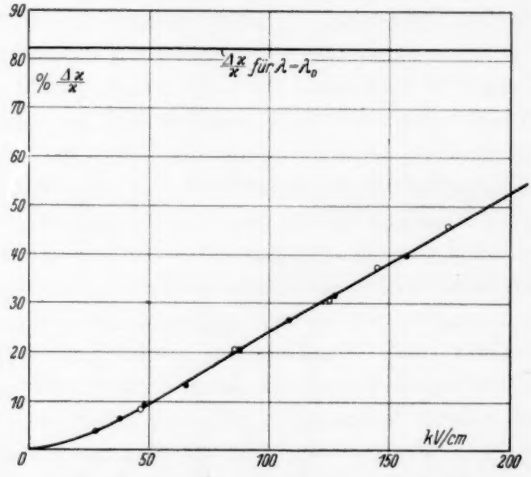

Fig. 7. ○ Mit $NaCl$ in II. ● Mit $(C_{16}H_{33}NC_5H_5)Cl$ in II. $(C_{16}H_{33}NC_5H_5)Cl$. $\varkappa = 1{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$.

wurden, zwischen denen der mit R_2 erhaltene Ausschlag lag. Durch Interpolation konnte dann der Widerstandswert von R_1 ermittelt werden. Die Abgleichung von R_1 kann entweder durch kleine Zusatzdrahtwiderstände oder durch einen grossen Parallelwiderstand erfolgen. Wie noch gezeigt wird, ist die Benutzung von Parallelwiderständen prinzipiell vorzuziehen.

Der Widerstand R_2 konnte als von der Feldstärke unabhängig angesehen werden, wenn das Gefäss mit Kochsalzlösung gefüllt war. Es wurden aber auch Messungen mit Cetylpyridiniumchloridlösung als Füllsubstanz ausgeführt, um zu sehen, ob irgendwelche Unterschiede in den Dielektrizitätskonstanten oder etwa vorhandene Hochfrequenzbeeinflussung der Leitfähigkeiten sich in den Messungen bemerkbar

machten. Bei diesen Messungen musste dann der bereits auftretende WIEN-Effekt berücksichtigt werden. Diese Beobachtungen sind in Fig. 7 eingetragen. Bei diesen Messungen war $L = 750$ cm und $C = 24000$ cm. Aus der guten Übereinstimmung erkennt man, dass in den Messungen des WIEN-Effektes, d. h. der Spannungsabhängigkeit, keine derartigen Einflüsse vorhanden sind. Da aber auch die Einstellung bei sehr niedrigen Spannungen nahezu erhalten blieb, scheint der Einfluss der Hochfrequenz überhaupt sehr gering zu sein.

C. Prinzipielle Fehler, die beim Abgleichen mit Serienwiderständen auftreten, und ihre Beseitigung.

Da sehr grosse Widerstandsänderungen auftreten, ist ein Abgleichen mit Zusatzdrahtwiderständen, wie es bei dieser Methode üblich ist, bedenklich, da man, damit die Drahtwiderstände nicht zu grosse Dimensionen annehmen, sehr dünne Drähte verwenden muss. Bei der relativ grossen Energiezufuhr tritt dann aber leicht eine Änderung oder gar eine Zerstörung der Drähte ein. Schon SCHIELE[1]) fand das Arbeiten mit Drahtwiderständen unbefriedigend. Er benutzte deshalb Elektrolytwiderstände in Serienschaltung. Nun erheben sich aber bei der Benutzung der Serienschaltung Bedenken. Einmal wird ja die Spannung am Elektrolytgefäss durch das Hinzufügen eines Widerstandes beträchtlich herabgesetzt. Diese Spannungsverminderung liesse sich rechnerisch erfassen, wenn man den Einfluss der dem Messgefäss parallel liegenden Kapazitäten leicht übersehen könnte.

Zweitens aber gibt die Wirkung dieser parallelen Kapazität jedoch Anlass zu einem prinzipiellen Bedenken bei der Verwendung von Serienwiderständen, insbesondere für sehr kurze Stossdauern (hohe Frequenzen). Wir vergleichen nämlich tatsächlich die Wirkung zweier Kombinationen aus zwei Widerständen und einer Kapazität, wie sie in Fig. 8a z. B. schematisch dargestellt sind[2]). Es wird nun so beobachtet, dass eine Widerstandsänderung von R, wie sie dem WIENschen Feldstärkeeffekt entspricht, durch eine Änderung von r kompensiert wird, wenn man mit Serienwiderständen arbeitet. Man kann aber leicht einsehen, dass eine Widerstandsänderung von R nicht derselben Widerstandsänderung von r entspricht. Im Falle

---

[1]) SCHIELE, J., Physik. Z. **34** (1933) 60. [2]) Die Indices beziehen sich auf die Ausführungen der nächsten Seiten.

ungedämpfter Schwingungen ist die Durchführung der Berechnungen sehr einfach. Wir erhalten da für die sich kompensierenden Widerstandsänderungen die Beziehung:

$$dR = -\frac{(1+R^2\omega^2C^2)\,[R+r\,(1+R^2\omega^2C^2)]}{R+r\,(1-R^2\omega^2C^2)}\,dr.$$

In unserem Fall hingegen, wo wir es mit einem nahezu aperiodisch gedämpften Stoss zu tun haben, wobei wir Integraleffekte der Form $\int_0^\infty i^2 dt$ messen, würden die entsprechenden Formeln sehr verwickelt. Es wurde deshalb die verschiedene Wirkung beider Kompensationsmethoden experimentell untersucht.

Dies soll an dem folgenden Beispiel erläutert werden. Die Änderungen von R wurden durch den Parallelwiderstand W erzielt. Als Parallelwiderstand diente ein mit Kochsalzlösung gefülltes U-Rohr mit verschiebbaren Platinelektroden (siehe Fig. 6d). Die Hauptkapazität betrug 750 cm und die gesamte Selbstinduktion 6000 cm. In Fig. 8 mögen R_1, C_1 das Gefäss mit kleinem, R_2, C_2 das mit grossem Plattenabstand — beide mit gleicher Widerstandskapazität — darstellen. R_2 bleibt während des ganzen folgenden Versuches konstant und beträgt 197·0 Ohm. Wir können dann die zu messenden Änderungen von R_1 mit der Spannung kompensieren entweder durch Variation von r_1 oder W. Dabei stellen wir, wie oben beschrieben, auf einen kleinen Restausschlag ein. Zunächst soll als Beispiel die Durchrechnung einer Messung mit Parallelwiderständen erfolgen. In diesem Versuch ist also $r_2 = r_1 = 0$. Man findet dann z. B. für eine Funkenlänge von 6 mm, wenn α den Galvanometeranschlag bedeutet

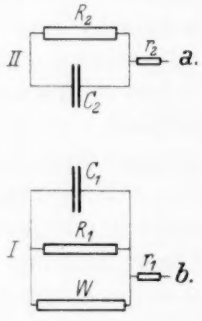

Fig. 8.

Zweig 2:	$R_2 = 197$ Ohm;		$\alpha = 0{\cdot}47$ Skalenteile
„ 1:	$R_1 = x$ „ ;	$W = 821$ Ohm;	$\alpha = 0{\cdot}62$ „
„ 1:	$R_1 = x$ „ ;	$W = 1164$ „ ;	$\alpha = 4{\cdot}48$ „

Also entspricht einer Widerstandsänderung ΔW von 343 Ohm einer Ausschlagsänderung von 3·86 Skalenteile, also entsprechen 0·15 Skalenteile einer Widerstandsänderung von 13 Ohm. Damit erhalten wir also $W = 821 - 13 = 808$ Ohm. Der Widerstand $x = R_1$ wird also, da $R_2 = 197$ Ohm ist, 261 Ohm. Die Empfindlichkeit finden wir

nun leicht mit Benutzung dieses Wertes x. Unsere Beobachtungen mit Zweig 1 liefern:

198·0 Ohm entsprechen 0·62 Skalenteile
213·2 „ „ 4·48 „ .

Daraus ergibt sich pro Skalenteil eine Empfindlichkeit von 3·94 Ohm.

Wie gross ist nun die Empfindlichkeit bei der Verwendung von Serienwiderständen? Unsere Versuche ergeben:

a) $R_2 = 197{\cdot}0$ Ohm; $r_1 = 0$; $\alpha = 0{\cdot}47$ Skte.
$R_2 = 197{\cdot}0$ „ ; $r_2 = 6{\cdot}1$ Ohm; $\alpha = 4{\cdot}65$ „
b) $R_1 = 261$ Ohm; $r_1 = 0$; $W = 821$ Ohm; $\alpha = 0{\cdot}62$ „
$R_1 = 261$ „ ; $r_1 = 6{\cdot}1$ Ohm; $W = 821$ „ ; $\alpha = 4{\cdot}92$ „

Aus a) erhalten wir: 6·1 Ohm entsprechen 4·18 Skalenteile. Aus b): 6·1 Ohm entsprechen 4·30 Skalenteile. Wir erhalten also im ersten Falle eine Empfindlichkeit von 1·46 Ohm pro Skalenteil, im zweiten 1·42 Ohm pro Skalenteil, d. h. in beiden Fällen dasselbe, im Mittel 1·44 Ohm pro Skalenteil. Wir finden also, dass einer Änderung des Galvanometerausschlages um einen Skalenteil eine Änderung des zur Kapazität parallelen Widerstandes um 3·94 Ohm oder 1·97 % entspricht; aber eines Serienwiderstandes von nur 1·44 Ohm bzw. 0·72 % Widerstandsänderung. Die Messung mit Serienwiderständen liefert also bei sehr kurzen Stossdauern prinzipielle Fehler. Wir dürfen also bei sehr kurzen Stössen nicht mehr mit zusätzlichen Serienwiderständen abgleichen. Die Ursache ist die parallel geschaltete Kapazität, die wir bei der Untersuchung von Lösungen, insbesondere von wässerigen Lösungen mit der hohen Dielektrizitätskonstante von ungefähr 80 nicht ausschalten können, wenn wir zu hohen Feldern, also kleinem Plattenabstand übergehen. Dass die Kapazität die eindeutige Ursache ist, und nicht etwa die verschiedenen Selbstinduktionen bei verschiedener Konfiguration der Abgleichwiderstände eine Rolle spielen, lässt sich experimentell leicht mit Flüssigkeitswiderständen kleiner Kapazität, denen man einen Hochspannungskondensator parallel schaltet, nachweisen. Man erhält dann quantitativ dieselben eben geschilderten Resultate. Schaltet man aber den Parallelkondensator ab, so ergibt sich völlige Übereinstimmung bei der Kompensation mit Serien- und Parallelwiderstand. Die Abweichungen treten wesentlich nur bei sehr hohen Frequenzen auf. Bei

der Kombination 2 (vgl. Absatz B, 2, Tabelle 1) erhalten wir nur noch einen Unterschied von 10% in den Empfindlichkeiten.

Die Benutzung von Parallelwiderständen bietet aber noch weitere Vorteile. Einmal können hier die Parameter des Schwingungskreises leicht konstant gehalten werden, ohne dass dabei die Spannung an dem zu messenden Widerstand sich ändert. Zu berücksichtigen ist nur, dass der Wärmeeffekt geringer wird, da sich die gesamte JOULEsche Wärme — abgesehen von der im Funken verzehrten Energie — auf die beiden Widerstände verteilt. Als ein weiterer Vorteil ist hervorzuheben, dass Lösungen verschiedener Konzentration in demselben Messgefäss untersucht werden können, ohne dass dabei der Gesamtwiderstand, d. h. der Stromverlauf, geändert zu werden braucht. Allerdings wird die Empfindlichkeit geringer, wenn der Parallelwiderstand ungefähr dieselbe Grösse erreicht wie der zu messende Widerstand, oder gar kleiner wird.

Alle in den Figuren niedergelegten Resultate, wurden durch Kompensation mit Parallelwiderständen erhalten, mit zwei Ausnahmen, für die der Widerstand des Zweiges mit dem Messgefäss erhöht werden musste, um den Gesamtwiderstand von 200 Ohm beibehalten zu können. Dieses war der Fall erstens bei den Messungen mit der höchsten Konzentration und zweitens für die Lösung der Leitfähigkeit $\varkappa = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei sehr hohen Feldstärken, da auch in diesem Fall der Widerstand kleiner als 200 Ohm wurde. Diese Versuche wurden mit der Kombination 2 (B 2, Tabelle 1) ausgeführt, die infolge von Verwendung von Serienwiderständen nötige Korrektion betrug 10%. Ausserdem wurden die Werte für die berechneten Feldstärken durch Multiplikation mit $R/(R+r)$ korrigiert.

Herrn cand. phil. E. KEUTNER danken wir für seine Hilfe bei den Messungen. Der eine von uns ist der Imperial Chemical Industries Ltd. England für die Bewilligung von Mitteln für die Reisekosten zu Danke verpflichtet.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität.

London, The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, University College.

8. Juni 1934.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine[1]).

Von

A. Stern und H. Wenderlein.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 34.)

1. Einleitung. 2. Messung der Absorptionsspektra einiger verschiedener und isomerer Porphyrine in Dioxan. 3. Messungen in wässeriger Salzsäure. 4. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Untersuchungen über die Lichtabsorption einiger Porphyrine in verschiedenen Spektralbereichen wurden schon mehrfach durchgeführt. Von H. FISCHER und seinen Mitarbeitern wurde die Lage der Absorptionsbanden der Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen festgelegt. Quantitative Messungen im Sichtbaren und Ultraviolett wurden von verschiedenen Autoren ausgeführt[2]).

Die grosse Bedeutung dieser Körper erfordert jedoch eine, bis jetzt fehlende, systematische Untersuchung der Lichtabsorption im Sichtbaren und Ultraviolett und zwar am besten alle gemeinsam in ein und demselben dipolfreien einheitlichen Lösungsmittel, um die Spektra einwandfrei miteinander vergleichen zu können. Bekanntlich sind die Lösungsspektra mehr oder weniger stark vom Lösungsmittel abhängig[3]) und bei der bestehenden Schwierigkeit und Unsicherheit, Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Konstitution bei so komplizierten organischen Molekeln herzustellen und eventuell Schlüsse auf den Mechanismus der Bandenerzeugung zu ziehen, scheint auf diese Weise noch am ehesten die Möglichkeit von Analogieschlüssen gegeben.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Lage der Banden der Absorptionsspektra der Porphyrine in Dioxan von der Lage derselben in

[1]) I. Mitteilung. [2]) U. a.: FRIEDLI, Bull. Soc. Chim. biol. **6** (1924) 908. NIEMANN, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **146** (1925) 185. TREIBS, A., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **168** (1927) 68. HAUSMANN, W. und KRUMPEL, O., Biochem. Z. **186** (1927) 213. SCHUMM, O., Spektrochem. Analyse organ. Farbstoffe (1927). HELLSTRÖM, H., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 353. CONANT, J. B. und CAMERLING, S. E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1932) 3522. CLAR, E. und HAUROWITZ, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 331. Siehe auch: HEILMEYER, L., Med. Spektrophotometrie. Jena 1933. [3]) SCHEIBE, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586.

anderen Lösungsmitteln mitunter sehr verschieden ist, woraus der Einfluss des Lösungsmittels auf die Spektra klar hervorgeht[1]).

Dioxan erwies sich, trotz verschiedener Mängel die diesem Lösungsmittel anhaften als am geeignetsten, da es praktisch dipolfrei ist (nach WARRENS und WILLIAMS[2]) μ in Benzol $0{\cdot}45 \cdot 10^{-18}$; C. H. SCHWINGEL und E. W. GREENE[3]) finden nach neuesten Messungen an gasförmigem Dioxan streng das Moment 0) und die Fähigkeit besitzt sämtliche Porphyrine leicht zu lösen, während andere dipolfreie Lösungsmittel dieser Forderung alle Porphyrine gleichmässig gut zu lösen nicht genügen.

Andererseits ist ein grosser Teil der Porphyrine bis jetzt überhaupt noch nicht quantitativ gemessen worden. Das gilt vor allem für die verschiedenen Isomeren. Und gerade die Kenntnis der Spektra der Isomeren ist für viele Fragen der Medizin und der Chemie des Blut- und Blattfarbstoffes von Bedeutung. Gegebenenfalls hätte man damit ein einfaches Mittel zu ihrer Identifizierung.

Von H. FISCHER wurde festgestellt, dass die Lage der Banden der entsprechenden Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln praktisch gleich ist, jedoch war zu erwarten, dass sich bei quantitativer Messung, wenn auch nur geringe Unterschiede in den Extinktionskoeffizienten ergeben könnten, wie das bei anderen isomeren organischen Molekeln zuweilen der Fall ist, z. B. bei den Rubrenderivaten[4]).

Zu diesem Zwecke wurden zunächst einige isomere Porphyrine in Dioxan und in 3 norm. wässeriger Salzsäure gemessen.

2. Methodik.

Die Lichtabsorption der hier beschriebenen Porphyrine wurde mittels eines Spektralphotometers von KÖNIG-MARTENS[5]) gemessen. Der Vorteil dieser Messmethode liegt in der relativ einfachen Handhabung bei doch ziemlich grosser Genauigkeit[6]). Diese ist bestimmt durch die Fähigkeit des Auges Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen. Bei guter Übung gelingt dies mit Ausnahme des äussersten Rot und

[1]) Messungen zum Vergleich in anderen Lösungsmitteln mit grösserem Dipol sind in Arbeit. [2]) WARRENS und WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1831. SÄNGEWALD und WEISBERGER, Physik. Z. **30** (1929) 268. [3]) SCHWINGEL, C. H. und GREENE, E. W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 653. [4]) DUFRAISSE, CH. und LOURY, M., C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 1664. [5]) KÖNIG-MARTENS, Ann. Physik **12**, 984. [6]) Messungen der Absorptionsspektra im Sichtbaren und Ultraviolett mittels der lichtelektrischen Methode (POHL, R. W. und HILSCH, R.) sind in Arbeit.

Violett auf etwa 1%. Ein Nachteil ist der sogenannte „Weisslichtfehler", der dann auftritt, wenn man nicht mit monochromatischem Licht, sondern mit kontinuierlicher Lichtquelle arbeitet und der dadurch verursacht ist, dass der Okularspalt nicht einen unendlich kleinen, sondern einen ziemlich grossen Spektralabschnitt aus dem kontinuierlichen Spektrum herausschneidet. Dieser Fehler wurde dadurch vermindert, dass Eintritts- und Okularspalt gleich weit und möglichst klein gemacht und dafür eine sehr starke Lichtquelle benutzt wurde.

Die Spaltbreiten betrugen bei allen Messungen 0·05 mm. Im Bereich von 500 mμ bis 470 mμ wurde nur der Eintrittsspalt weiter gemacht und zwar wieder bei allen Messungen 0·1 mm um bessere Helligkeit zu erhalten. Der Weisslichtfehler ist in diesem Bereich bekanntlich nicht so gross, da die Dispersion grösser ist.

Da, wie erwähnt, die Messungen sämtlicher Porphyrine immer bei den angegebenen gleichen Spaltbreiten ausgeführt wurden und es sich bei der Betrachtung der Absorptionsspektra der Porphyrine zunächst nur um Vergleiche handelt, ist der Einfluss des Weisslichtfehlers auf die Ergebnisse der Messungen ohne Bedeutung.

Die Wellenlängeneichung wurde auf gewöhnliche Weise vorgenommen. Von Zeit zu Zeit vorgenommene Kontrolleichungen ergaben keine Veränderung der Eichkurve. Als Lichtquelle wurde eine Projektionslampe (Osram 1000 Watt) benutzt.

Um sicher zu sein, dass das starke Licht keine photochemische Veränderung der gelösten Substanz bewirkt, wurden am Ende jeder Messreihe die Anfangsmessungen wiederholt. Dabei wurden stets die gleichen Messresultate erhalten, was gleichzeitig die gute Reproduzierbarkeit zeigt. Trotzdem wurden für die einzelnen Messreihen immer wieder frisch hergestellte Lösungen benutzt.

Zur Messung wurden Absorptionsgefässe nach G. Scheibe[1]) verwendet, die besondere Vorteile bieten und vor allen Dingen jede Berührung der gelösten Substanz mit Metall ausschliessen, was in Anbetracht der Möglichkeit spurenweiser Bildung von Metallkomplexsalzen der Porphyrine bei Berührung mit Metall zu beachten ist. Durch jeweils doppelte Messungen mit vertauschten Absorptionsgefässen wurden eventuelle Asymmetrien der Apparatur und der Einstellung der Lichtquelle ausgeschaltet.

Das Spektralphotometer befand sich in einer Dunkelkammer, deren Temperatur stets annähernd gleich war (17° bis 20°). Das ist

[1]) Von der Firma C. Zeiss (nach Prof. Scheibe).

einmal wichtig für die Apparatur selbst, dann aber auch, weil, wie H. Fischer[1]) zuerst zeigte, die Lösungsspektra der Porphyrine temperaturvariabel sind[2]).

Um ausserdem möglichst genau vergleichbare Werte zu erhalten, wurden alle Porphyrine gleichen Typus bei gleicher Konzentration und in ein und demselben Wellenbereich mit der gleichen Küvette gemessen. Kontrollmessungen wurden jeweils durch Variierung der Schichtdicke bzw. der Konzentration durchgeführt. Die so erhaltenen Werte stimmten stets gut überein.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Lösungen der Porphyrine in Dioxan und Salzsäure konnte dabei bewiesen werden.

Unter den so angegebenen Bedingungen sind die Messresultate stets innerhalb der Versuchsfehler gut reproduzierbar. Wiederholungen der Messungen der Absorptionsspektra einiger Porphyrine (auch verschiedener Präparate) ergaben keinerlei Unterschiede. Wie Tabelle 1 zeigt, stimmen die Werte gemessen mit der gleichen Konzentration jedoch mit verschiedenen Schichtdicken und jene mit der halben Konzentration und Schichtdicke 1 cm gut überein.

Tabelle 1. Vergleich der bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken gefundenen molaren Extinktionskoeffizienten.

Substanz	λ in mμ	ε[3]) für Lösungen gleicher Konzentration c bei verschiedener Schichtdicke		ε gemessen mit Schichtdicke 1 cm und mit der halben Konzentration $c/2$
		5 cm	2 cm	
Koproporphyrin-I-tetramethylester (in Dioxan)	624	0·383	0·389	0·389
Koproporphyrin-III-tetramethylester (in Salzsäure)	560	0·681	0·685	0·685
Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester (in Dioxan)	568	0·617	0·613	0·603
Pseudoverdoporphyrin-dimethylester (in Dioxan)	570	0·737	0·745	0·731

[1]) Fischer, H., Liebigs Ann. Chem. **473** (1929) 225. [2]) Messungen der Absorptionspektra einiger Porphyrine in flüssiger Luft wurden von Conant, J. B. und Camerling, S. E. (loc. cit.) bereits ausgeführt. Messungen anderer Porphyrine bei der Temperatur der flüssigen Luft sind in Arbeit. [3]) ε = molarer Extinktionskoeffizient · 10^4; c = Mol/Liter und d = cm.

3. Darstellung und Reinigung der Präparate.

a) Dioxan.

Das von der I. G. Farbenindustrie in den Handel gebrachte Dioxan wurde auf das Sorgfältigste durch mehrmalige fraktionierte Destillation von allen Verunreinigungen gereinigt. Dann wurde über Chlorcalcium und zuletzt über metallischem Natrium getrocknet. Das so getrocknete Dioxan wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen und der konstant siedende Anteil besonders aufgefangen (Sp. 101° bei 760 mm). Die Reinheit des Präparates wurde noch durch Bestimmung des Schmelzpunktes geprüft. (Nach L. EBERT[1]) 11·83° ± 0·05°.) Ferner wurde auf eventuellen Peroxydgehalt geprüft. Reines Dioxan ist ziemlich gut haltbar, jedoch wurde stets frisch destilliertes zur Herstellung der Lösungen genommen. Zu beachten ist, dass Dioxan hygroskopisch ist, jedoch nicht so, dass man nicht bequem damit arbeiten könnte.

b) Gemessene Porphyrine.

Sämtliche hier gemessene Porphyrine sind von H. FISCHER synthetisiert. Es wurden nur ganz hervorragend gereinigte Porphyrine zu den Messungen herangezogen, wie sie für calorimetrische Bestimmungen dargestellt wurden[2]). Bezüglich der Reinigung und Angabe der betreffenden Literaturstellen sei auf die angegebene Arbeit aus Gründen der Platzersparnis verwiesen.

4. Messergebnisse.

a) Messungen in Dioxan.

Durch die Synthese ist die Konstitution der Porphyrine von H. FISCHER festgelegt worden. Ihnen allen liegt ein „Porphingerüst" zugrunde, vier Pyrrolkerne, die durch Methingruppen ringförmig verbunden sind (siehe Fig. 1). Durch Substitution der in Fig. 1 mit arabischen Ziffern bezeichneten Stellen bzw. der Wasserstoffatome an den Methingruppen (α, β, γ, δ) mit verschiedenen Gruppen (z. B. H, CH_3, C_2H_5, $CH{=}CH_2$, $CH_2CH_2COOCH_3$, $COOCH_3$ usw.) sind dann die betreffenden Porphyrine charakterisiert.

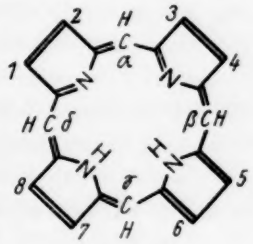

Fig. 1.

[1]) EBERT, L., Angew. Chem. **47** (1934) 312. [2]) STERN, A. und KLEBS, GERHARD, Liebigs Ann. Chem. **505** (1933) 297.

Ausgehend vom Ätioporphyrin wurde nun zunächst der Einfluss der verschiedenen wichtigsten Substituenten auf die Absorptionsspektra hinsichtlich der Lage der Banden sowohl als auch des molaren Extinktionskoeffizienten näher untersucht.

In Tabelle 2 ist die Lage der Absorptionsmaxima, in Tabelle 3 die der Minima einiger Porphyrine in Dioxan angegeben.

Die Lage der Absorptionsmaxima der beiden isomeren Ätioporphyrine, des Ätioporphyrins I (1, 3, 5, 7-Tetramethyl-2, 4, 6, 8-tetraäthylporphin) und des Ätioporphyrins II (1, 4, 5, 8-Tetramethyl-2, 3, 6, 7-tetraäthylporphin) ist vollkommen gleich. Ebenso die der isomeren Koproporphyrintetramethylester, des Koproporphyrin-I-tetramethylesters (1, 3, 5, 7-Tetramethyl-2, 4, 6, 8-tetrapropionsäure-tetramethylester) und des Koproporphyrin-II-tetramethylesters (1, 4, 5, 8-Tetramethylporphin-2, 3, 6, 7-tetrapropionsäure-tetramethylester).

Die Lage der Minima der betreffenden Isomeren sind um weniges, jedoch deutlich verschieden.

Hinsichtlich der Lage der Bandenmaxima ist der Vergleich der verschiedenen Porphyrine besonders interessant. Wie in Tabelle 2 gezeigt ist sind die Maxima der Porphyrine (von Nr. 1 bis 8) mit verschiedenen Substituenten nur wenig verschieden. Ätioporphyrin und Octaäthylporphyrin (bei dem die Methylgruppen des Ätioporphyrins durch Äthylgruppen ersetzt sind) haben vollkommen gleiche Lage der Maxima. Die Lage der Maxima des Koproporphyrin-I-tetramethylesters und Koproporphyrin-II-tetramethylesters sind um 1 mμ, Isouroporphyrin-II-octamethylester (1, 4, 5, 8-Tetramethylporphin-2, 3, 6, 7,-tetramethylmalonsäure-octamethylester) um 2 mμ und das diesem Isomere 1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin-2, 4, 6, 8-tetra-bernsteinsäure-octamethylester 3 mμ bzw. die Maxima der Banden II und IV um 4 mμ gegenüber den Maxima des Ätioporphyrins nach Rot verschoben. Die Lage der Maxima dieser beiden Isomeren, deren Substituenten ja besonders verschieden sind, sind also ebenfalls nicht gleich, während die der Isomeren, bei denen sich in der Seitenkette selbst keine Veränderung zeigt, deren Isomerie nur auf der verschiedenen Stellung der gleichen Gruppen im Porphingerüst beruht, keine Änderung untereinander aufweisen.

Pyrroporphyrin-XV-monomethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-7-propionsäuremethylester) das in 6 unsubstituiert ist und eine Propionsäuremethylestergruppe enthält, ist nur sehr wenig von Ätioporphyrin hinsichtlich der Lage der Maxima verschieden

und zwar sind die Banden I und III um 1 mμ nach Blau verschoben.

Durch Einführung von ungesättigten Gruppen, z. B. Vinylgruppen wird die Lage der Banden, wie zu erwarten, stark nach Rot verschoben. So unterscheidet sich die Lage jedes Maximums des Protoporphyrins (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-vinylporphin-6,7-dipropionsäure) um 10 mμ (Bande IV um 8 mμ) gegenüber dem entsprechenden beim Ätioporphyrin.

Im Falle des Protoporphyrins wurde der Einfluss der Veresterung untersucht und gefunden, dass die Maxima des nichtveresterten Protoporphyrins durchweg um 1 mμ gegenüber denen des Methylesters des Protoporphyrins in Dioxan verschoben sind.

Die Minima der entsprechenden Isomeren sind in jedem Falle etwas verschieden. Für die Verschiebung der Minima der Porphyrine durch verschiedene Substituenten im Porphin gilt das Gleiche (siehe Tabelle 3, Nr. 1 bis 10), wie für die Maxima.

Es zeigt sich also, dass die Maxima der entsprechenden Isomeren gleiche Lage haben. Etwas verschobene haben nur solche, die besondere Verschiedenheit der einzelnen Gruppen aufweisen. Die Minima sind durchweg verschieden. Durch Eintritt grösserer Gruppen, z. B.:

$$CH_2CH_2COOCH_3,\ CH_2{-}CH(COOCH_3)_2$$

oder

$$CH(COOCH_3){-}CH_2COOCH_3$$

ins Porphingerüst, findet eine geringe Verschiebung der Maxima nach Rot statt. Besondere Verschiebung zeigen solche Porphyrine, die ungesättigte Seitengruppen enthalten.

Diese weitgehende Gleichheit der Lage der Banden, trotz verschiedenartigster Substitution, dürfte auf die Gleichheit des zugrunde liegenden „Porphingerüstes" zurückzuführen sein.

Ganz besondere Abweichungen zeigen die beiden gemessenen Rhodoporphyrindimethylester (Nr. 11 und 12 in Tabelle 2). Die Maxima des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind, wie gezeigt wurde, nur sehr wenig von denen des Ätioporphyrins in ihrer Lage verschieden, trotzdem ersteres im Gegensatz zu diesem in 6. Stellung unsubstituiert ist und in 7. einen Propionsäuremethylesterrest trägt. Durch Einführung einer $COOCH_3$-Gruppe an Stelle 6 gelangt man zum Rhodoporphyrin-XV-dimethylester (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester) und damit, scheinbar hervorgerufen durch die $COOCH_3$-Gruppe, ver-

schiebt sich die Lage der Maxima gegenüber des entsprechenden Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters ganz beträchtlich (Bande I um 13 mμ, II um 8 mμ, III um 18 mμ und IV um 10 mμ). Ähnlich gegenüber Ätioporphyrin. Weiterhin fällt auf, dass die kleine Bande Ia hier vollständig verschwindet. Alle anderen bisher von uns gemessenen Porphyrine haben im Sichtbaren vier gut ausgeprägte Banden und eine kleine Bande, als Ia bezeichnet (wegen der Numerierung der Banden siehe Fig. 2).

Diese Bande Ia ist bei allen Porphyrinen gut ausgeprägt mit Ausnahme des Protoporphyrins (unverestert), bei dem sie verwaschen ist. Bei den beiden Rhodoporphyrindimethylestern ist dieselbe nicht mehr vorhanden.

Die Lage der Maxima der beiden Rhodoporphyrindimethylester, des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters und des Rhodoporphyrin-XXI-dimethylesters (1, 3, 6, 7-Tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-5-carbonsäuremethylester-8-propionsäuremethylester) ist wieder vollkommen gleich. Ebenso in diesem Falle die Minima.

Pseudoverdoporphyrin-dimethylester entsteht aus Phäopurpurindimethylester durch Kochen mit Pyridin[1]). Es war fraglich, ob dieses Porphyrin mit Rhodoporphyrindimethylester isomer oder um zwei Wasserstoffe ärmer ist. Eine, auf Veranlassung von H. Fischer, unternommene calorimetrische Untersuchung der beiden Porphyrine ergab eine Differenz von 79 kcal[2]). Daraus konnte geschlossen werden, dass Pseudoverdoporphyrin-dimethylester nicht mit Rhodoporphyrindimethylester isomer ist, sondern einen niederen Wasserstoffgehalt haben muss. Wie bereits erwähnt, sind die Lagen der Maxima der isomeren Porphyrine, deren Isomerie nur durch die verschiedene Stellung der gleichen Gruppen im Porphingerüst hervorgerufen ist, vollkommen gleich. Pseudoverdoporphyrin-dimethylester besitzt nun Maxima, deren Lage stark von der des Rhodoporphyrin-dimethylesters abweicht (Bande I um 6 mμ, II um 6 mμ, III um 5 mμ und IV um 4 mμ), während die isomeren Rhodoporphyrindimethylester keinerlei Unterschiede in Dioxan aufweisen (siehe Tabelle 2). Ebenso sind die Minima bei Pdeudoverdoporphyrin-dimethylester gegenüber

[1]) Fischer, H., Süs, O. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **490** (1931) 44. Treibs, A. und Herrlein, F., Liebigs Ann. Chem. **506** (1933) 1. [2]) Stern, A. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **505** (1933) 295. Weitere Veröffentlichung erscheint demnächst.

denen der isomeren Rhodoporphyrin-dimethylester die vollkommen gleich sind (Tabelle 3), deutlich verschoben.

Daraus ergibt sich ebenfalls, dass Pseudoverdoporphyrin-dimethylester dem Typ nach nicht mit Rhodoporphyrin-dimethylester isomer sein kann[1]).

Die Lage der Maxima der isomeren Ätioporphyrine ist gleich. Betrachtet man jedoch die molaren Extinktionskoeffizienten bei den entsprechenden Bandenmaxima, so zeigen sich deutliche Unterschiede (siehe Tabelle 2). Die Unterschiede liegen ausserhalb der Messfehler.

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten der Maxima und Lage der Maxima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Maximum		Ia Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum	
		λ in $m\mu$	ε	λ in $m\mu$	ε	λ in $m\mu$	ε	λ in $m\mu$	ε	λ in $m\mu$	ε
1	Ätioporphyrin I	621	0·518	595	0·136	566	0·595	528	0·950	496	1·360
2	Ätioporphyrin II	621	0·578	595	0·133	566	0·656	528	1·000	496	1·404
3	Octaäthylporphyrin	621	0·595	595	0·141	566	0·694	528	1·060	496	1·450
4	Koproporphyrin-I-tetramethylester	621	0·515	595	0·132	567	0·672	529	0·997	497	1·470
5	Koproporphyrin-II-tetramethylester	622	0·522	595	0·134	567	0·682	529	0·952	497	1·480
6	Isouroporphyrin II-octamethylester	623	0·499	596	0·134	568	0·655	530	0·923	498	1·435
7	1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin-2, 4, 6, 8-tetrabernsteinsäure-octamethylester	624	0·345	596	0·132	570	0·650	531	0·912	500	1·541
8	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester	620	0·495	594	0·122	566	0·645	527	0·897	496	1·420
9	Protoporphyrin	631	0·521			576	0·645	538	1·077	504	1·480
10	Protoporphyrin-dimethylester	630	0·558	603	0·141	575	0·678	537	1·158	503	1·464
11	Rhodoporphyrin-XV-dimethylester	632	0·215			573	0·833	545	1·520	506	1·180
12	Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester	632	0·200			573	0·820	545	1·500	506	1·166
13	Pseudoverdoporphyrin-dimethylester	638·5	0·120			567	1·015	550	1·980	510	1·050

[1]) Messung des Absorptionsspektrums des Verdoporphyrins im Vergleich dazu ist in Arbeit.

Ebenso sind die molaren Extinktionskoeffizienten bei den Bandenminima verschieden.

Es ist also damit die Möglichkeit gegeben die beiden Ätioporphyrine (I und II) auf spektroskopischem Wege unterscheiden zu können.

Bei den isomeren Koproporphyrindimethylestern (I und II) zeigen sich nur die molaren Extinktionskoeffizienten der Bande III verschieden, während die der isomeren Rhodoporphyrin-dimethylester

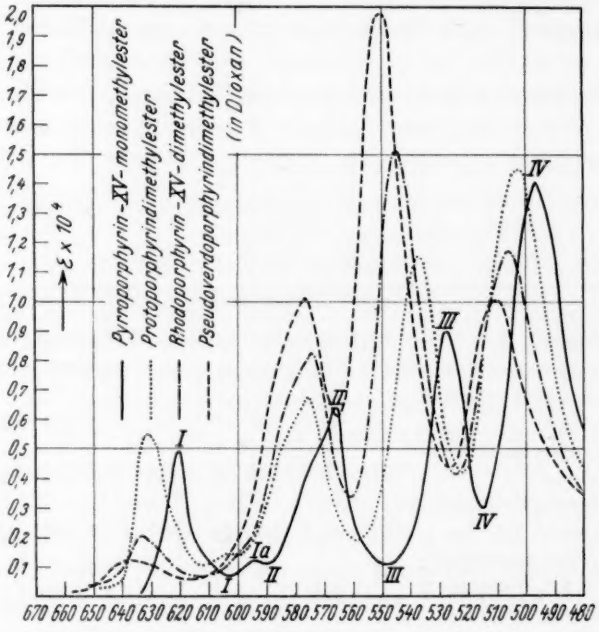

Fig. 2.

(XV und XXI) vollkommen gleich sind. Aus der guten Übereinstimmung der Extinktionskoeffizienten in diesem Falle ist weiterhin die Genauigkeit mit der dieselben unter den obenerwähnten Bedingungen bestimmt werden können zu ersehen. Weiterhin sind die Extinktionskoeffizienten der beiden Isomeren des Isouroporphyrin-II-octamethylesters am Maximum der Bande I und vor allem an dem der Bande IV sehr stark verschieden, so dass auch hier auf diese Weise eine Unterscheidung getroffen werden kann. Die Extinktionskoeffizienten des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters wiederum weichen sehr stark von denen des Rhodoporphyrin-dimethylesters ab (Fig. 2), während

die Isomeren Rhodoporphyrin-dimethylester in Dioxan keine Abweichung zeigen. Daraus ist wieder zu schliessen, dass Pseudoverdoporphyrin-dimethylester nicht mit Rhodoporphyrin isomer ist.

Vergleicht man die Höhe der Banden der verschiedenen Porphyrine untereinander, so zeigt sich, dass dieselbe von Bande I nach Bande IV regelmässig ansteigt und zwar bei allen Porphyrinen von Nr. 1 bis 10 in Tabelle 2.

In Fig. 2 sind die Absorptionskurven des Pyrroporphyrin-XV-dimethylesters, des Protoporphyrin-dimethylesters, des Rhodoporphyrin-dimethylesters und des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters dargestellt. Die Kurven sämtlicher Porphyrine von Nr. 1 bis 8 in Tabelle 2 sind nur wenig von der des Pyrroporphyrin-XV-dimethylesters verschieden. Selbst Protoporphyrin-dimethylester (Nr. 9 und 10,

Tabelle 3. Molare Extinktionskoeffizienten der Minima und Lage der Minima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
1	Ätioporphyrin I	603	0·091	591	0·121	551	0·157	516	0·385
2	Ätioporphyrin II.	602	0·078	590	0·114	550	0·128	514	0·306
3	Octaäthylporphyrin	602	0·089	590	0·120	550	0·128	514	0·310
4	Koproporphyrin-I-tetramethylester	602	0·074	590	0·120	550	0·177	516	0·351
5	Koproporphyrin-II-tetramethylester	604	0·075	591	0·120	551	0·124	516	0·320
6	Isouroporphyrin-II-octamethylester	605	0·068	592	0·114	550	0·104	517	0·294
7	1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin-2, 4, 6, 8-tetrabernsteinsäure-octaäthylester	607	0·073	592	0·126	553	0·127	518	0·319
8	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester	602	0·070	590	0·113	548	0·114	514	0·298
9	Protoporphyrin.	612	0·111			558	0·204	522	0·427
10	Protoporphyrin-dimethylester	611	0·102	600	0·136	558	0·189	522	0·417
11	Rhodoporphyrin-XV-dimethylester	613	0·067			560	0·339	524	0·414
12	Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester	612	0·056			560	0·332	524	0·402
13	Pseudoverdoporphyrin-dimethylester	618	0·054			566	0·609	526	0·435

Tabelle 2) bleibt im Typ gleich, die Absorptionskurve ist hier nur infolge der ungesättigten Seitengruppe (Vinylgruppe) verschoben. Diese allgemeine Typ der Absorptionskurven der Porphyrine von Nr. 1 bis 10 sei als „Ätiotyp" bezeichnet.

Durch Einführung einer $COOCH_3$-Gruppe in den Pyrroporphyrin-XV-monomethylester ergibt sich formal Rhodoporphyrin-XV-dimethylester und damit wird nun nicht nur eine auffallende Verschiebung nach Rot hervorgerufen, die grösser ist, wie die, hervorgerufen durch ungesättigte Seitengruppen, sondern es ändert sich der ganze Typ des Spektrums (Fig. 2). Bande I ist sehr nieder, Bande Ia verschwindet und Bande III ist bedeutend höher als alle anderen. Noch extremer ist dies beim Pseudoverdoporphyrin-dimethylester, bei dem Bande III ganz besonders ausgeprägt ist. Dieser Typ sei als „Rhodotyp" bezeichnet[1]). Diese Beeinflussung des ganzen Typus der Absorptionskurve durch Einführung einer $COOCH_3$-Gruppe ins Porphingerüst ist besonders zu beachten[2]).

b) Messungen in 3 norm. Salzsäure.

Da verschiedene Isomere in Dioxan keinen Unterschied hinsichtlich der Lage der Banden und der molaren Extinktionskoeffizienten aufweisen, haben wir dieselben in Salzsäure gemessen.

In Salzsäure besitzen die Porphyrine im Sichtbaren ein zweibandiges Spektrum. Auch hier konnte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes gezeigt werden. Die Messungen wurden in genau eingestellter wässeriger Salzsäure gemessen.

Es zeigte sich, dass, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, die isomeren Porphyrine mehr oder weniger deutliche Unterschiede zeigen. So sind die beiden Rhodoporphyrin-dimethylester (XV und XXI), die in Dioxan sich nicht unterscheiden, in Salzsäure deutlich voneinander verschieden. Ebenso Koproporphyrintetramethylester I und II.

Wie aus Tabelle 4 und aus Fig. 3, in der die Absorptionskurven von Koproporphyrin-tetramethylester I und II in Salzsäure als Beispiel für den Verlauf der Absorptionskurven der Porphyrine in Salzsäure dargestellt sind, hervorgeht, kann man Koproporphyrin-tetra-

[1]) Auf diese beiden Typen in der Porphyrinreihe wurde schon des öfteren von H. Fischer hingewiesen. [2]) Wir werden darauf noch ausführlich zurückkommen, wenn die Absorptionsspektra des Acetyl- und Formyl-pyrroporphyrins, die einen ähnlichen „Rhodotyp" besitzen und die der an der γ-Brücke substituierten Porphyrine gemessen sind.

Tabelle 4.

Lage der Maxima und Minima und molare Extinktionskoeffizienten einiger Porphyrine in wässeriger Salzsäure.

Substanz	I Maximum			II Maximum			Minimum		
	λ in mμ	ν	ε	λ in mμ	ν	ε	λ in mμ	ν	ε
Rhodoporphyrin-XV-dimethylester	602·5	16593	0·840	554·5	18029	1·354	587	17031	0·382
Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester	602	16607	0·782	553·5	18062	1·300	587	17031	0·353
Koproporphyrin-I-tetramethylester	591	16916	0·580	548	18243	1·660	581	17207	0·350
Koproporphyrin-II-tetramethylester	592	16887	0·510	547	18276	1·545	581	17207	0·341
Koproporphyrin-III-tetramethylester	591	16916	0·542	548	18243	1·610	581	17207	0·345
Koproporphyrin-IV-tetramethylester	591	16916	0·565	547	18276	1·624	581	17207	0·351

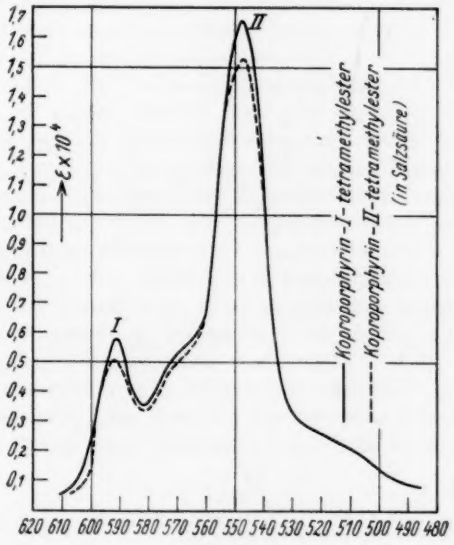

Fig. 3.

methylester I und II auf diese Weise gut unterscheiden. Die anderen Isomeren des Koproporphyrintetramethylesters liegen dazwischen. Jedoch besteht auch hier noch prinzipiell die Möglichkeit einer Unterscheidung, wenn aus chemischen Gründen verschiedene Isomere auszuschliessen sind und so nur noch die Möglichkeit von zwei Isomeren übrigbleibt. So z. B. auch zwischen Koproporphyrintetramethylester II und IV. Weitere Untersuchungen in Salzsäure sind im Gange.

Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektra einiger Porphyrine wurden in Dioxanlösung und in wässeriger Salzsäure untersucht. Der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Lage der Bandenmaxima und Minima in Dioxanlösung wurde diskutiert. Bei einigen isomeren Porphyrinen konnten deutliche Unterschiede in den molaren Extinktionskoeffizienten sowohl in Dioxanlösung als auch in Salzsäure festgestellt werden. Auf Grund dieser Betrachtung konnte gezeigt werden, dass Pseudoverdoporphyrin-dimethylester nicht mit Rhodoporphyrindimethylester isomer ist.

München, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte.

I. Die Dissoziationskonstante des α-Dinitrophenols und der Geltungsbereich der DEBYE-HÜCKELschen Grenzformel[1]).

Von

H. v. Halban und **G. Kortüm.**

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 34.)

Die für die theoretische Verwertbarkeit der Messergebnisse notwendige Genauigkeit in der Bestimmung von Dissoziationskonstanten lässt sich nur mit elektrometrischen, konduktometrischen und optischen Methoden erreichen. Ihre Anwendbarkeit sowie die Sicherheit der mit ihnen erreichbaren Resultate und die ihnen zugrunde liegenden Hypothesen werden im einzelnen diskutiert. Die optischen Methoden sind gegenüber den anderen weitgehend hypothesenfrei; die mit ihnen gewonnenen Ergebnisse besitzen daher eine hohe absolute Sicherheit und sind im besonderen geeignet, den Geltungsbereich der theoretischen Ansätze zu prüfen.

Die klassische Dissoziationskonstante von α-Dinitrophenol in wässeriger Lösung und unter Zusatz von $KClO_4$, KCl, $NaCl$ und HCl bei 25° C wird mit Hilfe einer lichtelektrischen Methode bestimmt, die eine Genauigkeit von 0·01% in der Konzentrationsbestimmung des absorbierenden Anions zulässt. Die so ermittelten Werte von K_c können daher als auf 0·1% sicher angesehen werden. Die Messungen sind innerhalb eines ionalen Konzentrationsgebietes von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 2·28 mol. durchgeführt. Die Möglichkeit, auch bei hochverdünnten Lösungen mit der gleichen relativen Genauigkeit zu messen, erlaubt eine sehr sichere Extrapolation der gewonnenen Resultate auf $c = 0$. Man erhält daher auch die thermodynamische Konstante K_a auf rein experimentellem Wege. Die DEBYE-HÜCKELsche Grenzformel ergibt unter Benutzung des so ermittelten K_a eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Werten bis zu einer ionalen Konzentration von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Oberhalb dieser Konzentration beginnen bereits systematische Abweichungen bemerkbar zu werden; Messungen in diesem Konzentrationsgebiet dürfen daher zur Prüfung der Formel nicht mehr herangezogen werden.

Die klassische Konstante K_c wächst in Lösungen der 1-1-wertigen Neutralsalze bis zu einer ionalen Konzentration von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter gleichmässig an; bei höheren Salzkonzentrationen ergeben sich individuelle Unterschiede im Verhalten der einzelnen Salze. Bei etwa 0·5 ionen-molaren Lösungen geht K_c durch ein Maximum und nimmt dann rasch ab; in KCl erreicht es etwa das Doppelte des Wertes von K_a.

---

[1]) Ein kurzer Auszug dieser Veröffentlichung wurde auf der Bunsenversammlung von G. KORTÜM vorgetragen und ist in der Z. Elektrochem. **40** (1934) 502 erschienen.

Für das Dissoziationsgleichgewicht einer schwachen oder mittelstarken einbasischen Säure

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

gilt bekanntlich der thermodynamisch exakte Ausdruck

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_c \cdot \frac{f_i^2}{f_{HA}}, \qquad (1)$$

worin K_a die wahre thermodynamische und K_c die klassische Dissoziationskonstante bedeutet; a sind die Aktivitäten, c die molaren Konzentrationen, f die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen und Moleküle, $f_i = \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}$ der mittlere Aktivitätskoeffizient der Säure. Zur Bestimmung von K_a bzw. K_c gibt es eine Reihe von Methoden, die teils direkt Aktivitäten, teils Konzentrationen einzelner Teilnehmer am Dissoziationsgleichgewicht liefern. Eine für den heutigen Stand der Elektrolytforschung wünschenswerte und zur theoretischen Verwertbarkeit der Resultate notwendige Genauigkeit von etwa 0·1 % in K lässt sich jedoch wohl nur mit drei Methoden, nämlich elektrometrischen, konduktometrischen und optischen[1]) erreichen, die daher bezüglich der Genauigkeit und Sicherheit der mit ihnen erreichbaren Resultate und der ihrer Anwendbarkeit zugrundeliegenden Hypothesen im folgenden kurz charakterisiert werden sollen.

Dabei ist vorauszuschicken, dass es auf Grund der Beziehung $\lim_{c=0} K_c = K_a$ mit keiner Methode möglich ist, K_a direkt zu messen, sondern dass dieses stets nur auf Grund von Extrapolationen zugänglich ist. Dies leuchtet sofort ein, sofern es sich um Methoden handelt, die direkt Konzentrationen liefern. Das Gleiche gilt aber auch für Methoden, mit denen man direkt Aktivitäten erhält. Der von Lewis eingeführte Aktivitätsbegriff ist bekanntlich durch die Gleichung definiert

$$A = RT \ln a_I / a_{II} = RT \ln (f_I \cdot c_I / f_{II} \cdot c_{II}), \qquad (2)$$

[1]) Über die Bestimmung von Dissoziationskonstanten mit Hilfe von Messungen der Aktivität des Lösungsmittels (vor allem Gefrierpunktserniedrigung, ferner Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Löslichkeitserniedrigung), vgl. Randall, M. und Allen, Cl., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1814. K_c-Bestimmungen mittels kinetischer Messungen haben z. B. H. M. Dawson und A. Key (J. chem. Soc. London **1928**, 1239) sowie H. M. Dawson und W. Lawson (J. chem. Soc. London **1929**, 393, 1217) ausgeführt. Beide Methoden können jedoch den genannten Anforderungen an die zu erreichende Genauigkeit nicht genügen, teils aus experimentellen Gründen (genügend genaue Bestimmung kleiner Temperaturdifferenzen), teils auf Grund nicht fassbarer Nebeneinflüsse, wie etwa desjenigen des undissoziierten Anteils der Säuren für die zu messende Reaktionsgeschwindigkeit.

wo A die maximale Arbeit ist, die sich gewinnen lässt durch reversible und isotherme Überführung von einem Mol eines Stoffes aus einer Lösung I, in der er die Aktivität a_I besitzt, in eine Lösung II, in der er die kleinere Aktivität a_{II} hat. a bezieht sich also stets auf einen Normalzustand und man misst daher nicht die Aktivität selbst, sondern immer nur das Verhältnis zweier Aktivitäten. Die Aktivität selbst erhält man dann ebenfalls durch ein Extrapolationsverfahren aus Messreihen in sehr verdünnten Lösungen, weil $\lim_{c=0} f = 1$. Die Werte von K_a sind daher stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, deren Grad einerseits von der Genauigkeit der Messungen in möglichst verdünnten Lösungen, andererseits von dem Verlauf der zu extrapolierenden Kurve in diesem Konzentrationsgebiet abhängt; eine sichere Extrapolation wird in jedem Fall nur dann möglich sein, wenn die Funktion noch innerhalb eines grösseren Bereiches der Messungen linear verläuft.

Bevor wir im folgenden über unsere eigenen Untersuchungen berichten, scheint es notwendig, zunächst einen kritischen Überblick über das bisher bekannte Tatsachenmaterial zu geben, denn es dürfte nicht nur für den dem Gebiet ferner stehenden schwer sein, zu entscheiden, wie weit heute die mit den einzelnen Methoden erreichten Ergebnisse als gesichert angesehen werden können.

I. Elektrometrische Methoden.

Bei der Beurteilung der Brauchbarkeit elektrometrischer Methoden für die Bestimmung von Dissoziationskonstanten von Säuren hat man zunächst grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Messungen elektromotorischer Kräfte von Ketten mit und ohne Flüssigkeitspotential.

Da alle Säuren bei der Dissoziation ein gemeinsames Ion liefern, war das nächstliegende Verfahren zur Bestimmung von K die Messung von H^+-Konzentrationsketten. Man benutzt dabei ein von BRÖNSTED[1]) angegebenes Prinzip, nach welchem die Aktivitätskoeffizienten von in geringer Konzentration anwesenden Stoffen unabhängig von eben dieser Konzentration und ausschliesslich durch die Einwirkung in grossem Überschuss zugesetzter Fremdionen (Neutralsalze) bestimmt sind. Auf Grund dieses Prinzips setzt man also den (als eine Rechengrösse aufzufassenden[2])) Aktivitätskoeffizienten der

[1]) Vgl. z. B. Trans. Faraday Soc. **23** (1927) 430. [2]) Thermodynamisch ist es unmöglich, individuelle Ionenaktivitäten zu bestimmen, da es unmöglich ist, entsprechend Gleichung (2) einzelne Ionen ohne die zugehörigen Partner von einer

H^+-Ionen in z. B. verdünnten HCl-Lösungen gleich demjenigen in verdünnten Lösungen der zu messenden Säure, wobei die gesamte ionale Konzentration durch entsprechend gewählten Salzzusatz in beiden Lösungen gleich gemacht wird. Man misst also Ketten von dem Typ

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} Pt & c_{HCl} & \text{gesätt.} & c_{HA} & Pt \\ H_2 & c_1 & KCl & c_{KA}\ \ c_2 & H_2 \end{array} \qquad (3)$$

wo c_1 und c_2 die Konzentration des zugesetzten KCl bedeuten und wo

$$c_{HCl} + c_1 = c_{KA} + c_2$$

und

$$c_{HCl} \text{ und } c_{HA} \ll c_{KCl}.$$

Die Anwesenheit des Salzes KA dient dabei lediglich zur Pufferung.

Dann wird

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}\,(\text{in } HCl)}{a_{H^+}\,(\text{in } HA)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}\,(\text{in } HCl)}{c_{H^+}\,(\text{in } HA)}. \qquad (4)$$

Nimmt man jetzt weiterhin HCl als völlig dissoziiert an, so kann man c_{H^+} (in HA) und damit K_c der betreffenden Säure berechnen. Auf Grund dieses Verfahrens sind eine ganze Reihe von Arbeiten durchgeführt worden; erwähnt seien vor allem die von Bjerrum[1]) und Larsson[2]) und ihren Mitarbeitern ausgeführten Messungen von Dissoziationskonstanten verschiedener Säuren und Basen in Salzlösungen.

Für die Anwendbarkeit dieser Methode ist zunächst die Frage von Bedeutung, ob die beiden in ihr steckenden Hypothesen von der Gleichheit der H^+-Aktivitätskoeffizienten in zwei verschiedenen Lösungen gleicher ionaler Konzentration und von der vollständigen Dissoziation der Salzsäure in beliebigen Salzlösungen soweit zutreffen, wie es die verlangte Genauigkeit im Endresultat erfordert. Jedenfalls ist darauf hinzuweisen, dass die Anwendung des Brönstedschen Prinzips nur dann gerechtfertigt ist, wenn die Totalionenkonzentration wesentlich höher ist als die HCl- bzw. HA-Konzentration. In die von einzelnen Autoren nach dieser Methode gemessenen Potentiale bei geringen

Lösung in eine andere zu überführen. Damit steht in Zusammenhang die Unmöglichkeit, die Flüssigkeitspotentiale solcher Konzentrationsketten exakt zu berechnen (vgl. z. B. Taylor, P. B., J. physic. Chem. **31** (1927) 1478). Bei den im folgenden beschriebenen Ketten heben sich jedoch die Flüssigkeitspotentiale teilweise gegenseitig auf.

[1]) Bjerrum, N. und Unmack, A., Dansk Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **9** (1929) 1. [2]) Larsson, E. und Adell, B., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352, 381; (A) **157** (1931) 342.

oder fehlenden Salzzusätzen können daher merkliche Unsicherheiten eingehen. Andererseits ist gerade in konzentrierten Salzlösungen, besonders wenn es sich um Chloride handelt, die Hypothese von der vollständigen Dissoziation der Salzsäure verhältnismässig unsicher.

Die hier geltend gemachten Bedenken sind nun noch besonders zu berücksichtigen, wenn es sich darum handelt, auch K_a auf Grund solcher Messungen zu bestimmen. Dies geschieht am besten in der Weise, dass man $\log K_c$ gegen $\sqrt{\mu}$, die Wurzel aus der Ionenstärke aufträgt und auf $\mu = 0$ extrapoliert. Logarithmiert man Gleichung (1), so erhält man

$$\log K_a = \log K_c + 2 \log f_i - \log f_{HA}. \tag{5}$$

Setzt man $f_{HA} = 1$ und führt die für sehr verdünnte Lösungen berechnete Debye-Hückelsche Grenzformel

$$-\log f_i = a\sqrt{\mu} \tag{6}$$

ein, so erhält man

$$\log K_c = \log K_a + 2\,a\sqrt{\mu}. \tag{7}$$

a ist dabei eine Konstante, deren Wert nur von der Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels und der Temperatur abhängt. Die Debye-Hückelsche Theorie lässt also eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log K_c$ und $\sqrt{\mu}$ erwarten. Dieses Extrapolationsverfahren führt jedoch nur dann zu einigermassen sicherem Erfolg, wenn Messungen in Lösungen genügend kleiner ionaler Konzentration vorliegen. Gerade in solchen Lösungen erscheint aber die Anwendung des Brönstedschen Prinzips nicht gerechtfertigt, so dass die Fehlermöglichkeiten hier sehr gross sein dürften. Ähnliches gilt natürlich auch schon für Bestimmungen von K_c selbst in solchen verdünnten Lösungen.

Abgesehen von der offenbar beschränkten Gültigkeit der in diesem Messverfahren steckenden Hypothesen kommt noch eine weitere Fehlerquelle hinzu, die sich ebenfalls hauptsächlich bei Messungen in verdünnten Lösungen auswirkt, nämlich die Diffusionspotentiale. Die häufig gemachte Annahme, dass in Ketten des beschriebenen Typs (3) keine Diffusionspotentiale eingehen, weil diese sich gegenseitig aufheben, trifft natürlich streng niemals und um so weniger zu, je geringer die ionale Konzentration in den Halbelementen bzw. je kleiner der Überschuss der zugesetzten Salze über die vorhandenen Säuren wird. Auch das von manchen Autoren vorgezogene Verfahren, nicht Ketten des Typs (3) direkt, sondern jedes der Halbelemente getrennt gegen eine Normalelektrode zu messen und die

auftretenden Diffusionspotentiale etwa nach der HENDERSONschen Formel zu berechnen, lässt die Unsicherheit nicht verschwinden, da die so berechneten Diffusionspotentiale nur Näherungswerte sind und Fehler bis zu 1 mVolt aufweisen können.

Von dieser letzten Unsicherheit frei sind Messungen an Ketten ohne Diffusionspotential, wie sie vor allem von HARNED und seiner Schule[1]) zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten herangezogen worden sind. Zur Verwendung gelangen Elektroden zweiter Art, wie die Kalomel- oder die Silber-Silberchloridelektrode, insbesondere zeichnet sich letztere durch gute Konstanz und Reproduzierbarkeit aus. Es wurden Ketten gemessen von dem Typ

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{I} & & & \text{II} & \\ Ag & [AgCl]\ c_{HCl} & & H_2 & c_{HA}\ [AgCl] & & Ag \\ & c_1 & & & c_2 & & \end{array} \qquad (8)$$

wo c_1 und c_2 wieder die Konzentration an KCl bedeuten.

Der stromliefernde Vorgang entspricht einer Überführung von HCl aus I nach II und die EMK ist gegeben durch

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\mathrm{I}}_{H^+} \cdot c^{\mathrm{I}}_{Cl^-}}{c^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot c^{\mathrm{II}}_{Cl^-}} \cdot \frac{f^{\mathrm{I}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{I}}_{Cl^-}}{f^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{II}}_{Cl^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{HCl} + c_1) \cdot c_{HCl}}{c^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot c_2} \cdot \frac{f^{\mathrm{I}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{I}}_{Cl^-}}{f^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{II}}_{Cl^-}}. \qquad (9)$$

Macht man jetzt wieder die Totalionenkonzentration in I und II gleich und führt dieselben Annahmen ein, wie bei den früher besprochenen Ketten, nämlich dass $f^{\mathrm{I}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{I}}_{Cl^-} = f^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot f^{\mathrm{II}}_{Cl^-}$ und dass HCl völlig dissoziiert ist, so wird aus (9) wiederum

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{HCl} + c_1) \cdot c_{HCl}}{c^{\mathrm{II}}_{H^+} \cdot c_2}, \qquad (10)$$

woraus $c^{\mathrm{II}}_{H^+}$ und damit K_c berechnet werden kann.

Abgesehen von dem Diffusionspotential, das hier streng vermieden ist, liegen also genau die gleichen Verhältnisse vor, wie bei den oben beschriebenen H^+-Konzentrationsketten und die Sicherheit der gewonnenen Resultate unterliegt daher auch denselben Einschränkungen. Ebenso hängt auch hier die Sicherheit, mit der sich K_a

[1]) Erwähnt seien unter zahlreichen anderen Arbeiten: HARNED, H. S. und ROBINSON, R. A., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 3157. HARNED, H. S. und OWEN, B. B., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5079. HARNED, H. S. und EHLERS R. W., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1350; **55** (1933) 652 und 2379. HARNED, H. S. und HAMER, W. S., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2194. HARNED, H. S. und COPSON, H. R., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2206. NIMS, L. F., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 1946. MACINNES, D. A. und BELCHER, D., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630. OWEN, B. B., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 24.

aus den gemessenen Werten extrapolieren lässt, ausschliesslich von der Reproduzierbarkeit und absoluten Richtigkeit der Potentialmessungen in sehr verdünnten Lösungen ab. Auch hierauf soll später noch kurz eingegangen werden.

In neuerer Zeit haben HARNED und EHLERS[1]) ein weiteres Verfahren ausgearbeitet, das gegenüber den bisherigen insofern einen Fortschritt bedeutet, als es auf die Anwendung des BRÖNSTEDschen Prinzips verzichtet und damit eine der wesentlichen in den bisher beschriebenen Methoden steckenden Hypothesen fallen lässt. Dafür muss aber andererseits auch darauf verzichtet werden, K_c aus den Messungen direkt zu gewinnen, was einen erheblichen Nachteil dieser Methode bedeutet, weil gerade die unmittelbare Kenntnis von K_c in vielen Fällen von grösserem praktischen Interesse ist als die Kenntnis von K_a.

Es werden Ketten gemessen von dem Typ

$$H_2 \mid c_1 \; c_{NaA} \; c_{NaCl} \; [AgCl] \mid Ag \tag{11}$$

die abgesehen von der puffernden Wirkung des NaA dem Halbelement II der Kette (8) entsprechen; c_1 bedeutet die Gesamtkonzentration der zu untersuchenden Säure HA.

Die EMK dieser Kette ist gegeben durch

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} \cdot c_{Cl^-} \cdot f_{H^+} \cdot f_{Cl^-}, \tag{12}$$

wo E_0 das Normalpotential der Kette

$$H_2 \mid c_{HCl} \; [AgCl] \mid Ag \tag{13}$$

bedeutet. Kombiniert man die Gleichungen (12) und (1), indem man c_{H^+} eliminiert, so erhält man

$$E - E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{HA} \cdot c_{Cl^-}}{c_{A^-}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(f_{H^+} \cdot f_{Cl^-}) \cdot f_{HA}}{f_{H^+} \cdot f_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_a. \tag{14}$$

Das erste Glied der rechten Seite wird Null bei unendlicher Verdünnung; wenn man daher die linke Seite der Gleichung als Ordinate gegen die Ionenstärke μ graphisch aufträgt und auf $\mu = 0$ extrapoliert, so ergibt der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate den Wert $RT/F \ln K_a$. Statt dessen kann man auch, was die Autoren vorziehen, die linke Seite der Gleichung gleich $-RT/F \ln K'$ setzen und das daraus berechnete K' selbst gegen μ auftragen, was zum gleichen Ziele führt; man erhält also so direkt die wahre Dissoziationskonstante K_a.

[1]) HARNED und EHLERS, loc. cit.

Die auf der linken Seite stehenden Grössen $c_{HA} = c_1 - c_{H^+}$ und $c_{A^-} = c_{Na^+A} + c_{H^+}$ sind nicht unmittelbar gegeben und müssen daher durch ein Näherungsverfahren mit Hilfe eines angenäherten K_a berechnet werden. Wie die Autoren angeben, liegt die hierdurch bedingte Unsicherheit weitaus innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Dagegen müssen E und E_0 mit gleicher Genauigkeit bekannt sein, da schon ein Fehler von 0·1 mVolt in E oder E_0 einen Fehler von etwa 0·5% in K_a verursacht. Diese Forderung ist besonders schwerwiegend, weil E_0 nicht direkt messbar ist, sondern wiederum durch ein Extrapolationsverfahren ermittelt werden muss. Die genaue Kenntnis von E_0 ist also für die ganze Methode sehr wesentlich und E_0 ist deshalb auch von zahlreichen Autoren bestimmt worden. In Tabelle 1 sind einige aus neueren Messungen stammenden Werte für E_0 bei 25° C zusammengestellt.

Tabelle 1.

Normalpotential der Kette: $\begin{array}{c|c|c} Pt & & \\ H_2 & HCl[AgCl] & Ag \end{array}$ bei 25° C.

E_0 (Volt)	Literatur
0·2226	Scatchard, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 641.
0·2223	Scatchard, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2098.
0·2228	Nonhebel, Philos. Mag. (7) **2** (1926) 1085.
0·2221	Randall, M. und Young, L. E., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 989.
0·22240	Roberts, E. J., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3877.
0·2223	Carmody, W. R., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 188.
0·22239	Harned, H. S. und Ehlers, R. W., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1350.
0·22237	Harned, H. S. und Copson, H. R., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2206.

Wie aus den Zahlen hervorgeht, ist nur bei den neuesten Messungen die relative Übereinstimmung der Werte eine solche, dass die daraus nach (14) berechneten Werte von K_a die wünschenswerte Fehlergrenze von etwa 0·1% nicht überschreiten. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass gerade diese E_0-Werte nach einem von Hitchcock[1]) angegebenen Extrapolationsverfahren gewonnen sind, das die Debye-Hückelsche Gleichung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten f_i eines Elektrolyten (bei 25° C)

$$-\log f_i = 0{\cdot}5065 \sqrt{c_{\text{Ion}}} - b \cdot c_{\text{Ion}} \qquad (15)$$

bis $c = 0{\cdot}1$ als gültig voraussetzt, und dass daher die so extrapolierten Werte nicht mehr als rein experimentell angesehen

[1]) Hitchcock, D. J., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2070.

werden können. Tatsächlich macht die starke Streuung der Werte für $c < 0{\cdot}01$ die direkte Extrapolation auf $c = 0$ viel unsicherer, woraus schon die ausserordentliche Schwierigkeit erhellt, mit elektrometrischen Methoden absolute Werte in sehr verdünnten Lösungen zu erhalten.

Der letzte Umstand macht sich nun noch in besonderem Masse geltend bei der oben erwähnten Extrapolation von K' auf K_a. Da es sich hier nicht um eine lineare Funktion handelt, sondern um schwach gekrümmte Kurven, gibt die Extrapolation offenbar nur dann Gewähr für ein einigermassen sicheres Resultat, wenn gerade die Messungen in verdünnten Lösungen zuverlässig sind. Dies ist nun offenbar nicht der Fall, sondern gerade in den sehr verdünnten Lösungen können die Potentiale leicht gefälscht werden durch Adsorptions- und Polarisationserscheinungen bzw. Nebenreaktionen an den Elektroden, woraus es sich auch erklärt, dass gerade in diesem Gebiet die Messungen stark streuen[1]). Die Genauigkeit der numerischen Resultate wird daher auch von den einzelnen Autoren, die nach dieser Methode gemessen haben, sehr verschieden angegeben, und zwar zwischen 0·1 und 1% in K_a. Dies sagt jedoch noch nichts aus über die absolute Zuverlässigkeit der gewonnenen Werte, die, wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, ausser den durch die Methodik bedingten auch noch einer Reihe unkontrollierbarer Einflüsse unterworfen sind. Dahin gehört ausser den Störungen, die an den Elektroden selbst auftreten können, auch der sogenannte Mediumeffekt, d. h. der Einfluss der undissoziierten Moleküle auf die DK des Lösungsmittels und damit auf die Aktivität der Ionen, der sich natürlich um so mehr bemerkbar macht, je konzentrierter die Lösungen sind. Wie weit sich diese Störungsquellen auswirken können, geht aus zwei Bestimmungen der sauren und basischen Dissoziationskonstanten des Glycins hervor, die einerseits Harned und Owen[2]), andererseits Owen[3]) nach dieser Methode ausgeführt haben. Die angegebenen Werte sind bei 25° C

	K_a Säure	K_a Base
Harned und Owen . .	$4{\cdot}92 \cdot 10^{-3} \pm 1\,\%$	$5{\cdot}56 \cdot 10^{-5} \pm 1\,\%$.
Owen	$4{\cdot}47 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}5\,\%$	$6{\cdot}05 \cdot 10^{-5} \pm 0{\cdot}5\,\%$.

[1]) Vgl. z. B. die Messungen bei Harned, H. S. und Ehlers, R. W., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 652; **55** (1933) 2379. Owen, B. B., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 24. [2]) Harned, H. S. und Owen, B. B., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5091. [3]) Owen, B. B., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 24.

Die Abweichungen betragen etwa 10%, übersteigen also die angegebenen Fehlergrenzen um ein Vielfaches. Bezieht man beide Messungen auf das gleiche E_0 und den gleichen Wert für RT/F, so bleiben immer noch Unterschiede von 8 und 6% bestehen, die offenbar Unvollkommenheiten bzw. unkontrollierbaren Fehlerquellen der elektrometrischen Messung zugeschrieben werden müssen.

II. Konduktometrische Methoden.

Leitfähigkeitsmessungen als die eigentliche klassische Methode zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten werden auch in neuerer Zeit in der Mehrzahl der Fälle für diesen Zweck herangezogen, insbesondere nachdem die DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERsche Theorie der Leitfähigkeit einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen den interionischen Kräften und der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte aufgedeckt hat. Eine Reihe neuer sorgfältiger Untersuchungen[1]) über die bei exakten Messungen störenden Fehlerquellen und ihre Eliminierung hat die Messmethodik auf eine wesentlich sicherere Grundlage gestellt, so dass es heute möglich ist, die gewünschte Reproduzierbarkeit von K innerhalb 0·1% zu erreichen.

Die Beziehung zwischen der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c bei der Konzentration c und derjenigen bei unendlicher Verdünnung Λ_0 ist bekanntlich gegeben durch

$$\Lambda_c/\Lambda_0 = \alpha \cdot f_\lambda, \tag{16}$$

wo α den Dissoziationsgrad und f_λ den Leitfähigkeitskoeffizienten bedeuten. Leitfähigkeitsmessungen führen also direkt zur Bestimmung von α, d. h. von Konzentrationen und damit von K_c. Die Ermittlung von α erfolgt am besten[2]) auf Grund des KOHLRAUSCHschen Gesetzes von der Additivität der Ionenbeweglichkeiten, das streng gültig ist nur für unendliche Verdünnung, dessen Gültigkeit aber auch für den Konzentrationsbereich der Messungen vorausgesetzt wird. Bezeichnet man $\Lambda_0 \cdot f_\lambda$ mit Λ_c, so erhält man z. B.

$$\Lambda_{c(HA)} = \Lambda_{c(HCl)} + \Lambda_{c(NaA)} - \Lambda_{c(NaCl)}. \tag{17}$$

[1]) Vgl. z. B. SHEDLOVSKY, TH., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1793; **54** (1932) 1411. JONES, G. und BOLLINGER, G. M., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 411. SSEMENTSCHENKO, W. K., JEROFEJEW, B. W. und SSERPINSKI W. W., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 188 und 197. [2]) α lässt sich auch durch eine schrittweise Näherung mit Hilfe der ONSAGERschen Formel ermitteln. Vgl. z. B. SCHREINER, E., Z. anorg. allg. Chem. **115** (1921) 185. DAVIES, C. W., The Conductivity of solutions. London 1930. FINK, W. und GROSS, PH., Mh. Chem. **63** (1933) 271.

$\Lambda_{c(HA)}$ ist also die Leitfähigkeit, die ein Mol der vollkommen dissoziierten Säure haben würde bei der Konzentration c. Weiterhin wird bei dieser Berechnung natürlich noch vorausgesetzt, dass HCl, $NaCl$ und NaA als völlig dissoziiert anzusehen sind.

Dieses Verfahren setzt also die Kenntnis der Äquivalentleitfähigkeiten von HCl, $NaCl$ und NaA in Abhängigkeit von c voraus, erfordert dagegen nicht die Kenntnis von Λ_0, worin der wesentliche Vorteil dieses zuerst von MacInnes[1]) angewandten Verfahrens liegt. Es ist lediglich notwendig, die Λ_c-Werte für die gleiche Ionenkonzentration zu interpolieren, die der untersuchten Säure entspricht. Dazu ist eine Reihe von Näherungen erforderlich, da ja $\Lambda_{c(HA)}$ erst bekannt sein muss, bevor man c_{Ion} berechnen kann. Die Interpolation selbst kann graphisch erfolgen, in den meisten Fällen wird es jedoch vorzuziehen sein, eine Interpolationsformel zu benutzen, wozu, falls genügend Messungen in sehr verdünnten Lösungen vorliegen, die Onsagersche[2]) Formel, andernfalls empirische Formeln benutzt werden können, von denen eine ganze Reihe vorgeschlagen worden sind[3]).

Eine gewisse Schwierigkeit bildet die exakte Bestimmung der Λ_c-Kurve für die Salze schwacher Säuren, was teils auf der Hydrolyse, teils auf der hierdurch bedingten grossen Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Kohlensäure beruht und gelegentlich zu Irrtümern Anlass gegeben hat[4]).

Wie aus dieser Betrachtung hervorgeht, enthält dieses Messverfahren ausser der Hypothese von der praktisch völligen Dissoziation der starken Elektrolyte nur die einzige Voraussetzung von der Gültigkeit des Kohlrauschschen Additivitätsgesetzes in sehr verdünnten Lösungen. Diese letztere Hypothese ist z. B. für die vier Chloride KCl, $NaCl$, $LiCl$ und HCl von MacInnes, Shedlovsky und Longsworth[5]) mit Hilfe sorgfältiger Leitfähigkeitsmessungen und

---

[1]) MacInnes, D. A., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2068. MacInnes, D. A., und Shedlovsky, Th., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1429. Vgl. ferner: Ives, D. J. G., J. chem. Soc. London **1933**, 731. Jeffery, G. H. und Vogel, A. J., J. chem. Soc. London **1932**, 2829. [2]) Onsager, L., Physik. Z. **28** (1927) 277. [3]) Vgl. z. B. Ferguson, A. und Vogel, A. J., Philos. Mag. **4** (1927) 1, 233, 300; **5** (1928) 199. Lattey, R. T., Philos. Mag. **4** (1927) 831. Davies, C. W., Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 597. Shedlovsky, Th., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1405. [4]) Vgl. Davies, C. W., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 607. Davies, C. W. und Banks, W. H., Nature **131** (1933) 329. Ives, D. J. G., J. chem. Soc. London **1933**, 313. Jeffery, G. H., Vogel, A. J. und Lowry, H. V., J. chem. Soc. London **1933**, 1637. [5]) MacInnes, D. A., Shedlovsky, Th. und Longsworth, L. G., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2758.

unter Benutzung genauer für die gleichen Salze von LONGSWORTH[1]) bestimmter Überführungszahlen nachgeprüft worden. Die aus diesen Messungen gewonnene Beweglichkeit des Cl^- ist für alle vier Chloride innerhalb 0·02% die gleiche bis zur Konzentration 0·02; oberhalb treten dann beträchtliche Abweichungen auf. Danach dürften Abweichungen vom KOHLRAUSCHschen Gesetz für Konzentrationen $< 0{\cdot}01$ im allgemeinen keinen Einfluss auf die Messungen ausüben.

Dieses Resultat enthält schon die Aussage, dass für die Gewinnung zuverlässiger K_c-Werte nur Messungen in sehr verdünnten Lösungen in Frage kommen. Ausserdem treten bei Konzentrationen oberhalb 0·01 sogenannte Mediumeffekte auf, die im wesentlichen durch die Beeinflussung der DK des Lösungsmittels und damit der Ionenbeweglichkeit durch die undissoziierten Moleküle der Säure hervorgerufen werden[2]). Gerade in sehr verdünnten Lösungen treten nun aber die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei EMK-Messungen, insbesondere können Polarisationen an den Elektroden empfindlich stören. Darauf ist es wohl zurückzuführen, dass bei diesen Verdünnungen die Messpunkte sehr stark streuen, so dass die daraus gewonnenen Konstanten recht unsicher werden. Entsprechendes gilt natürlich auch für das aus diesen K_c-Werten durch Extrapolation gewonnene K_a[3]). Wir geben in Tabelle 2 eine Übersicht über eine Anzahl neuerer Bestimmungen von K_a der Essigsäure nach elektrometrischen und konduktometrischen Methoden, da diese Säure das am besten untersuchte Beispiel darstellen dürfte. Die Abweichungen der einzelnen Werte voneinander sind recht beträchtlich und gehen bis zu etwa 2%, sind also von derselben Grössenordnung wie der „Gang"[4]) der klassisch berechneten Konstanten. Wenn man auch den einzelnen Resultaten vielleicht verschiedenes Gewicht beilegen muss, so illustriert doch dieses Ergebnis deutlich die recht erheblichen Fehlerquellen, die den bisher besprochenen Methoden anhaften und die teils auf experimentelle Schwierigkeiten, teils auf die Unsicherheit der in den Methoden steckenden Hypothesen zurückzuführen sind.

---

[1]) LONGSWORTH, L. G., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2741. [2]) Ein sehr schönes Beispiel für diesen Effekt zeigen die Messungen von MACINNES und SHEDLOVSKY, loc. cit. Vgl. dazu ferner EBERT, L., Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten, im Handbuch für Experimentalphysik, Bd. XII/1. 1932. S. 149ff. [3]) Vgl. z. B. die Zahlen für drei verschiedene Messreihen an Essigsäure bei JEFFERY, VOGEL und LOWRY (loc. cit.). [4]) Vgl. z. B. bei MACINNES, D. A. und SHEDLOVSKY, TH., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1429.

Tabelle 2.

Wahre Dissoziationskonstante K_a der Essigsäure nach neueren elektrometrischen und konduktometrischen Messungen.

$t = 25°$ C	$t = 18°$ C	Methode	Ionaler Konzentrationsbereich der Messungen	Konzentrationsbereich der Säure	Literatur
$1{\cdot}785 \cdot 10^{-5}$		kond.			DAVIES, C. W., Philos. Mag. (7) **4** (1927) 244.
1·75		el.	0·02 —0·3		HARNED, H. S. und OWEN, B. B., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5079.
	1·734	el.	0·002—0·01		LARSSON, E. und ADELL, D., Z. physik. Chem. **156** (1931) 352.
1·747		kond.		0·00003—0·009	MAC INNES, D. A. und SHEDLOVSKY, TH. J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2419.
$1{\cdot}754 \pm 0{\cdot}001$		el.	0·01 —0·17		HARNED, H. S. und EHLERS, R. W., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1350.
1·753		kond.	0·000015—0·002		MAC INNES, D. A. und SHEDLOVSKY, TH., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1429.
1·776		kond.		0·0001—0·01	VOGEL, A. J. und JEFFERY, G. H., Nature **130** (1932) 435.
$1{\cdot}78 \pm 1\,\%$		kond.		0·0002—0·01	IVES, D. J. G., LINSTEAD, R. P. und RILEY, H. L., J. chem. Soc. London **1933**, 561.
1·784—1·764		kond.		0·0007—0·03	IVES, D. J. G., J. chem. Soc. London **1933**, 731.
1·759		kond.		0·0007—0·004	IVES, D. J. G., J. chem. Soc. London **1933**, 731.
1·764		kond.		0·0002—0·01	JEFFERY, G. H., VOGEL, A. J. und LOWRY, H. V., J. chem. Soc. London **1933**, 1637.
	1·750	el.			HARNED, H. S. und EHLERS, R. W., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 652.

III. Optische Methoden.

Grundsätzlich kann jede optische Eigenschaft der Teilnehmer am Dissoziationsgleichgewicht (1) zur Bestimmung von α bzw. K_c benutzt werden, sofern sie nur für das undissoziierte Molekül und eines der Ionen genügend verschieden ist. Solche Unterschiede existieren z. B. in der Refraktion[1]), der optischen Drehung[2]), Fluorescenz[3]) und vor allem der Lichtabsorption. Während die erstgenannten Eigenschaften für die Ermittlung von Dissoziationskonstanten bisher keine Bedeutung gewonnen haben, spielt die Lichtabsorption in der colorimetrischen H^+-Bestimmung mit Hilfe von Indikatoren schon seit langem eine wichtige Rolle. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung des mit dem zu messenden Gleichgewicht gekoppelten Indikatorgleichgewichts, die deswegen besonders einfach und zuverlässig ist, weil bei den Indikatoren der spezifische Unterschied in den Absorptionskurven des Ions und der undissoziierten Säure (bzw. der beiden im Gleichgewicht stehenden Formen) sehr deutlich ins Auge fällt. Besonders einfach liegen natürlich die Verhältnisse dann, wenn die Absorption der einen Form gegenüber derjenigen der anderen im sichtbaren Spektralbereich völlig zu vernachlässigen ist (Umschlag: farbig — farblos).

Dagegen liegen erst wenige direkte Gleichgewichtsmessungen mit Hilfe der Lichtabsorption vor, obwohl die Bedeutung dieser Methode frühzeitig[4]) erkannt wurde. Während man sich, auch in neueren Arbeiten[5]), durchweg auf colorimetrische und subjektive spektralphotometrische Methoden beschränkte, haben H. v. Halban und L. Ebert[6]) zuerst eine lichtelektrische Methode zur Bestimmung von K_c der Pikrinsäure verwendet. Dies ist im Hinblick auf die moderne Elektrolytforschung insofern von Bedeutung, als es nur mit einer solchen Methode aussichtsreich erschien, die gleiche

[1]) Schreiner, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 428. [2]) Vgl. z. B. Levene, P. A., J. biol. Chem. **23** (1915) 145; **26** (1916) 355; **31** (1917) 623; **48** (1921) 197; **59** (1924) 123; **75** (1927) 337. Levene, P. A. und Rothen, A., J. physic. Chem. **34** (1930) 2567. [3]) Vgl. Eisenbrand, J., Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 441. [4]) Die ältesten Messungen stammen von Ewan, Th., Proc. Roy. Soc. London **57** (1894) 117 und Donnan, F. G., Z. physik. Chem. **19** (1896) 564. [5]) Vgl. z. B. Gross, Ph. und Goldstern, A., Mh. Chem **55** (1930) 316; **63** (1933) 117. [6]) v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physik. Chem. **112** (1924) 359. Das Prinzip der Messung besteht in einem „feinkolorimetrischen" Vergleich von Lösungen der Säure mit (schwach alkalischen) Lösungen des Alkalisalzes bei gleicher ionaler Konzentration.

numerische Genauigkeit von etwa 0·1 % in K_c zu erreichen, wie mit den besten elektrometrischen und konduktometrischen Methoden, und dadurch einen kritischen Vergleich der verschiedenen Methoden zu ermöglichen.

Zu diesem Zweck war es notwendig, die Methode von H. v. Halban und K. Siedentopf[1]) so zu verfeinern, dass es möglich wurde, die Konzentration des absorbierenden Bestandteiles und damit den Dissoziationsgrad α bis auf etwa 0·01 % zu bestimmen. Über die dabei einzuhaltende Arbeitsweise ist vor kurzem berichtet worden[2]).

Die optischen Eigenschaften nehmen nun eine völlige Sonderstellung ein, auf der ja auch ihre Rolle bei der Entwicklung der theoretischen Anschauungen über den Zustand der starken Elektrolyte beruht. Ursprünglich[3]) erschien es so, dass die optischen Eigenschaften im Gegensatz etwa zu den Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten nicht erst bei sehr hohen Verdünnungen konstant werden, die nur durch Extrapolation zugänglich sind, sondern schon in dem ganzen in Betracht kommenden Konzentrationsgebiet bis etwa 0·1 norm. von den elektrostatischen Kräften nicht beeinflusst werden. Die genauere Untersuchung für den speziellen Fall der Lichtabsorption mit Hilfe der lichtelektrischen Methode hat allerdings gezeigt, dass, je nach dem in Betracht kommenden Ion, diese Konstanz erst bei höheren Verdünnungen eintritt[4]), aber immerhin liegt diese obere Grenze um mehrere Zehnerpotenzen höher als bei der Leitfähigkeit usw. (Nach noch nicht veröffentlichten Messungen scheint bei einzelnen Ionen diese Grenze sogar noch erheblich höher zu liegen.) Wie aus den Messungen von H. v. Halban und L. Ebert hervorgeht, beträgt z. B. der Unterschied im ε_{303} für $NaNO_3$ bei 0·5 norm. Lösung gegenüber hochverdünnten Lösungen nur 0·5 %, in Λ_c dagegen 24 %! Wie die in der vorliegenden Arbeit mit wesentlich grösserer Genauigkeit durchgeführten Messungen zeigen, kann man z. B. beim α-Dinitrophenolation ε_{436} von einer ionalen Konzentration von 0·01 abwärts als auf 0·01 % konstant ansehen. Man befindet sich so bei der optischen Untersuchung in diesem Konzentrationsbereich bereits unter Bedingungen, die z. B. für Λ_c in wässeriger

[1]) v. Halban, H. und Siedentopf, K., Z. physik. Chem. **100** (1922) 208. [2]) Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212. [3]) Bjerrum, N., Z. Elektrochem. **24** (1918) 321. [4]) v. Halban, H. und Ebert, L., Z. physik. Chem. **112** (1924) 321. v. Halban, H. und Eisenbrand, J., Z. physik. Chem. **146** (1929) 30, 101, 294.

Lösung erst bei Konzentrationen eintreten, die der direkten Messung überhaupt nicht zugänglich sind.

Es ist besonders hervorzuheben, dass die optische Methode den Dissoziationsgrad und damit K_c in beliebigen Lösungen zu bestimmen erlaubt, ohne an irgendwelche Voraussetzungen über das Verhalten und die gegenseitige Beeinflussung der Ionen und Moleküle gebunden zu sein[1]). Man gewinnt daher mittels dieser Methode nicht nur Dissoziationskonstanten, die von den früher genannten Hypothesen frei sind und daher eine viel weitergehende absolute Sicherheit besitzen, sondern man hat gleichzeitig die Möglichkeit, diese Hypothesen auf ihre Anwendbarkeit und ihren Geltungsbereich zu untersuchen.

Neben diesem grundsätzlichen Vorzug der optischen Methode gibt es einen weiteren mehr experimenteller Natur. Es wird meistens gelingen, einerseits durch geeignete Wahl des Spektralgebietes, andererseits durch Erhöhung der Schichtdicken die Extinktionen so gross zu machen ($E \sim 1$), dass die Messungen auch in hochverdünnten Lösungen ($c = 10^{-5}-10^{-6}$) die gleiche relative Genauigkeit besitzen, wie diejenigen bei höheren Konzentrationen. Da hier alle störenden Einflüsse von Elektroden (Nebenreaktionen, Polarisationen usw.) wegfallen, ist die Grenze der Messbarkeit tatsächlich nicht durch die Methode selbst, sondern lediglich durch sekundäre Einflüsse wie die Reinheit der verwendeten Präparate und Lösungsmittel, Aufnahme von Alkali aus Glasgefässen usw. gegeben und lässt sich daher durch entsprechende Sorgfalt (Quarzgefässe!) meistens genügend niedrig halten. Auf diese Weise gelingt es, die Abhängigkeit von $\log K_c$ von der Konzentration auch in dem Gebiet noch genau zu erfassen, in dem sie [in Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie nach Gleichung (7)] streng linear sein sollte. Die Extrapolation auf $c = 0$ erhält daher bei dieser Methode eine Sicherheit, die mit keiner der anderen Methoden erreichbar ist, d. h. auch K_a wird auf rein experimentellem Wege ohne irgendwelche Hypothesen gewonnen. Umgekehrt lässt sich dann durch Einsetzen des so gefundenen K_a in Gleichung (7) der Anwendungsbereich der DEBYE-HÜCKELschen

[1]) Dies stellt einen weiteren wesentlichen Vorzug der Methode dar, weil alle bei den übrigen Methoden schwer oder nicht kontrollierbaren Einflüsse von Fremdzusätzen (Änderung der DK und der Viskosität, Nebenreaktionen an den Elektroden, Potentialänderungen usw.) hier herausfallen, da sie stets in Salz- und Säurelösung in gleicher Weise wirken.

Grenzgleichung (6) mit einer Schärfe prüfen, wie dies ebenfalls mit keiner anderen Methode möglich sein dürfte.

Die Anwendbarkeit der Methode beruht auf der Erfüllung von zwei Voraussetzungen, die in der Untersuchung von H. v. HALBAN und L. EBERT[1]) bereits eingehend diskutiert sind:

a) dass die Absorption des undissoziierten Moleküls in dem verwendeten Spektralbereich gegenüber der Absorption des Anions zu vernachlässigen ist,

b) dass die Absorption des Anions in dem verwendeten Konzentrationsbereich der Säure unabhängig vom Kation ist, d. h. davon, ob letzteres das H^+- oder ein Alkalimetallion ist.

Ob die Voraussetzung a) erfüllt ist, davon kann man sich zunächst (am einfachsten) mit Hilfe spektrographischer Aufnahmen der Säure in schwach alkalischer bzw. schwach salzsaurer Lösung überzeugen. Ist diese Bedingung in keinem Spektralgebiet genügend streng erfüllt, was vor allem bei einfach gebauten Säuren vom Typ der Essigsäure der Fall sein dürfte, so ist es mit Hilfe eines Näherungsverfahrens trotzdem möglich, zum Ziel zu kommen, falls sich nur die Absorption von Anion und undissoziiertem Molekül genügend unterscheiden und sich der Extinktionskoeffizient des letzteren mit genügender Sicherheit bestimmen lässt. Dieses Verfahren dürfte vor allem für relativ stärkere Säuren ($K > 10^{-2}$) ebenfalls zu recht genauen Resultaten führen.

Die Erfüllung der Bedingung b) lässt sich z. B. durch vergleichende Messungen an verschiedenen Salzen der Säure nachprüfen, wobei der Extinktionskoeffizient des Anions in dem Bereich der Messungen unabhängig vom Kation sein muss. Auch der Einfluss verschiedener Neutralsalze auf den Extinktionskoeffizienten kann hier zur Prüfung herangezogen werden. Eine gewisse Unsicherheit bleibt allerdings in jedem Fall bestehen, weil sich der Einfluss von H^+ und Alkalimetallionen nicht direkt vergleichen lässt. Im allgemeinen werden jedoch die Messungen an so verdünnten Lösungen der Säure bzw. des Salzes ($c < 10^{-3}$) durchgeführt werden können, dass eventuelle spezifische Wirkungen der verschiedenen Kationen noch keinesfalls zur Geltung kommen können.

IV. Experimentelles.

Als erstes Beispiel wurde die Dissoziationskonstante von α-Dinitrophenol (1, 2, 4) in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Einfluss verschiedener 1-1-wertiger

[1]) v. HALBAN, H. und EBERT, L., loc. cit.

Neutralsalze bestimmt. Die angestrebte Genauigkeit von etwa 0·1% in K_c macht (vor allem bei hohen Dissoziationsgraden) eine Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung des absorbierenden Anions von etwa 0·01% wünschenswert, so dass sämtliche Vorsichtsmassregeln der früher beschriebenen[1]) Arbeitsweise zu beachten sind. Insbesondere ist daran zu erinnern, dass eine derartige Genauigkeit nur durch unmittelbar hintereinander ausgeführte Vergleichsmessungen von Säure- und Salzlösungen bei gleicher Gesamtextinktion zu erreichen ist. Dass trotz dieser hohen Genauigkeit in der Bestimmung von c_{Ion} die Konstante bei kleinen Dissoziationsgraden ($\alpha < 0{\cdot}5$) sich nicht genauer als auf 0·1% definieren lässt (siehe unten), liegt an Einflüssen sekundärer Natur, die vor allem mit der Schwerlöslichkeit der Säure und der dadurch bedingten Erwärmung der Lösungen zusammenhängen, infolge deren eine geringe, nicht kontrollierbare Alkaliaufnahme aus dem Glas nicht zu vermeiden ist.

Die Messungen wurden mit der blauen *Hg*-Linie 436 mμ durchgeführt, die Extinktion der Lösungen wurde stets ungefähr gleich 1 gewählt, um kleine Unterschiede im ε der Vergleichslösungen vernachlässigen zu können[2]). Die Temperatur betrug $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}05°$ für alle Messungsreihen, war jedoch innerhalb der einzelnen Vergleichsmessungen auf 0·01° bis 0·02° konstant; alle Lösungen wurden mindestens $1^1/_2$ Stunden im Thermostaten vorgewärmt.

Die Mesströge bestanden aus Quarz mit aufgeschmolzenen Fenstern, die Schichtdicken waren 1, 2 und 3 cm. Die absolute Bestimmung der Konzentration erfordert auch die Kenntnis der Schichtdicken mit der gleichen Genauigkeit, letztere mussten deshalb ebenfalls auf 0·01% genau bekannt sein. Sie wurden optisch geeicht mit Hilfe einer K_2CrO_4-Lösung bekannter Konzentration und gekitteter Tröge, deren Schichtdicke mit einer Mikrometerschraube auf die erforderliche Genauigkeit definiert werden konnte. Auch diese Messungen müssen natürlich bei gleicher Gesamtextinktion durchgeführt werden. Auf diese Weise gelingt es, selbst bei Trögen, deren Fenster nicht streng planparallel sind, die effektive Schichtdicke auf 0·01% zu bestimmen.

Die Konzentration der Lösungen wurde stets durch Wägung bestimmt. Da es sich herausstellte, dass die Säurelösungen bei längerem Stehen in Glasgefässen ihre Extinktion langsam ändern, wurde jede Lösung vor der Messung frisch hergestellt. Die kleinste Einwage an Säure betrug etwa 20 mg, die Genauigkeit der Wägung mit einer Bungeschen Mikrowaage war 0·001 mg. Das für die Lösungen benutzte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \leqq 8 \cdot 10^{-7}$[3]). Die Lösungen wurden in verschlossenen Kolben aus Jenaer- oder Siborglas hergestellt, die zur Entfernung des Alkalis mehrere Tage ausgedämpft waren. Vor jeder Messung wurden die Kolben erneut ausgedämpft, um Spuren von Verunreinigungen zu entfernen, und an staubfreiem Ort getrocknet; dann wurde die Säure und das eventuell zuzusetzende Neutralsalz eingewogen, der Kolben durch einen Schliffaufsatz mit vorgereinigter Luft gefüllt und das Wasser ebenfalls durch Schliffverbindungen aus dem Vorratsgefäss hinübergedrückt. Die zum Vergleich dienende Dinitrophenolatlösung wurde durch

[1]) Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212. [2]) Vgl. Kortüm, G. und v. Halban, H., loc. cit. [3]) Die Destillationsapparatur glich im wesentlichen der von Kraus, Ch. A. und Dexter, W. B., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2468, angegebenen.

Verdünnen einer Vorratslösung hergestellt. Diese ändert sich auch bei monatelangem Aufbewahren nicht, wie der häufig wiederholte Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen ergab. Da die maximale Konzentration der Säure $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter betrug, konnte die für die Berechnung der Konzentration notwendige Dichte der Lösung gleich der des Wassers bei der gleichen Temperatur gesetzt werden. Für die Messungen mit Salzzusatz wurden die Dichten aus dem LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

Besondere Sorgfalt erforderte die Reinigung der Säure selbst, da ausser der Anwesenheit von verschiedenen Isomeren auch eine Verunreinigung mit Mononitrophenolen oder Pikrinsäure nicht ausgeschlossen erschien[1]). Tatsächlich erwiesen sich alle käuflichen Präparate als äusserst uneinheitlich, wie aus der folgenden Tabelle 3 hervorgeht, in der die Extinktionskoeffizienten bei 436 mμ und die Dissoziationskonstanten einer Reihe von Präparaten bei 25° C angegeben sind.

Tabelle 3. Extinktionskoeffizienten bei 436 mμ und Dissoziationskonstanten verschiedener Dinitrophenolpräparate.

α-Dinitrophenol (1,2,4).				β-Dinitrophenol (1,2,6).			
Präparat	Konz. $c \cdot 10^4$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^5$	Präparat	Konz. $c \cdot 10^5$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^4$
Kahlbaum	1·936	4512	9·43	Kahlbaum bei 50° sublimiert			
Kahlbaum aus H_2O umkristallisiert . .	1·614	4574	8·82	1. Fraktion	8·372	6756	1·542
Kahlbaum aus Alk. u. H_2O umkrist. .	1·648	4576	8·71	2. „	9·686	7132	1·797
Merck	1·628	4508	8·65	3. „	8·149	7734	1·716
Merck sublimiert bei 60°	1·440	4515	9·17	Fraktion 1 nochmals sublimiert bei 30°			
Merck Sublimationsrückstand	2·106	4512	8·55	1a	8·272	6600	1·601
Merck fraktioniert adsorbiert[2])				1b	8·411	6692	0·928
obere Schicht. . .	2·016	4538	8·99				
untere „ . . .	2·096	4417	8·53				

Da es nicht sehr aussichtsreich erschien, aus diesen Präparaten die reine Säure zu isolieren, wurde eine grössere Menge (etwa 60 g) von α-Dinitrophenol aus möglichst reinem 1,2,4-Chlordinitrobenzol dargestellt und nach verschiedenen Verfahren gereinigt. Zunächst wurden etwa 30 g im Hochvakuum (dreistufige *Hg*-Dampfstrahlpumpe) bei 50° bis 70° C und unter Kühlung mit fester Kohlensäure fraktio-

[1]) Vgl. KOLTHOFF, J. M., Säure-Basen-Indicatoren. Verlag Springer. Berlin 1932. S. 158. [2]) Die Trennung erfolgte nach der Methode der „Chromatographie" durch Adsorption der in Benzol gelösten Substanz an $CaCO_3$ in einer Kolonne. Es bildeten sich zwei scharf getrennte Schichten, von denen die obere dunkel, die untere hell gefärbt war.

niert sublimiert. Die mittlere Fraktion wurde dann nochmals nach dem gleichen Verfahren in kleineren Portionen sublimiert. Jede der Fraktionen wurde gemessen, die gewonnenen Zahlen sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4. Extinktionskoëffizienten bei 436 mμ und Dissoziationskonstanten von α-Dinitrophenol bei fraktionierter Sublimation.

Fraktion	Sublimationstemperatur in °C	Menge in g	Konzentration $c \cdot 10^4$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^5$
1	etwa 50	etwa 5·6			
2	65	18·2	2·098	4435	8·46
3	70	5·0			
2a	etwa 40	etwa 0·5	2·411	4130	9·13
2b	50	etwa je 3	2·135	4347	8·57
2c	60		2·089	4459	8·43
2d	65		2·099	4454	8·42
2e	70		2·064	4462	8·38

Dieses Ergebnis zeigt, dass die hauptsächliche Verunreinigung offenbar in einer leicht sublimierbaren Säure mit höherer Konstante und kleinerem ε besteht. Es wurden daher weitere 30 g des fein zerriebenen Rohproduktes einige Tage lang unter häufigem Durchschütteln im Hochvakuum auf etwa 40° erwärmt, wobei etwa 1 g sublimierte, das verworfen wurde. Der Rückstand wurde aus 96%igem Alkohol fraktioniert umkristallisiert. Die zugehörigen Werte für beide Fraktionen waren

		g	$c \cdot 10^4$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^5$
I	etwa	15	2·011	4444	8·44
II	etwa	7	2·067	4440	8·48

Die Fraktion I wurde mit den Fraktionen 2c, 2d und 2e vereinigt und die Gesamtmenge von etwa 25 g erneut aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die beiden neuen Fraktionen ergaben

		g	$c \cdot 10^4$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^5$
Ia	etwa	20	2·100	4459	8·34
Ib	etwa	5	2·104	4437	8·40

Die Fraktion Ia wurde schliesslich nochmals in Alkohol gelöst und fraktioniert mit Leitfähigkeitswasser ausgefällt. Dabei ergaben sich innerhalb der verlangten Genauigkeit identische Werte:

		g	$c \cdot 10^4$	ε_{436}	$K_c \cdot 10^5$
A	etwa	7·5	2·130	4447	8·35
B	etwa	10·5	2·128	4443	8·33

Die Fraktion B wurde für alle folgenden Messungen benutzt. Die so gereinigte Substanz besteht aus schwach gelblichen Blättchen, die in feinzerriebenem Zustand ein fast weisses Pulver liefern. Sie schmilzt bei 112·6° C. Wie wichtig eine sorgfältige Reinigung der Säure für die Gewinnung absoluter Konstanten ist, geht aus

Fig. 1 hervor, in der die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Konzentration der Säure für verschiedene Präparate dargestellt ist. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich nicht nur durch die Ordinatenwerte, sondern auch durch die Neigung, was sich insbesondere in der theoretischen Verwertbarkeit der Resultate ausdrücken würde (siehe auch S. 374, Fig. 3).

Für die Salzzusätze wurden die reinsten käuflichen Präparate (Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein) verwendet; sie wurden zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Vakuum über $CaCl_2$ bei etwa 200° getrocknet, soweit sie den Säurelösungen zugesetzt wurden. Für die Vergleichslösungen des Dinitrophenolates genügt es, die Salze direkt zu verwenden.

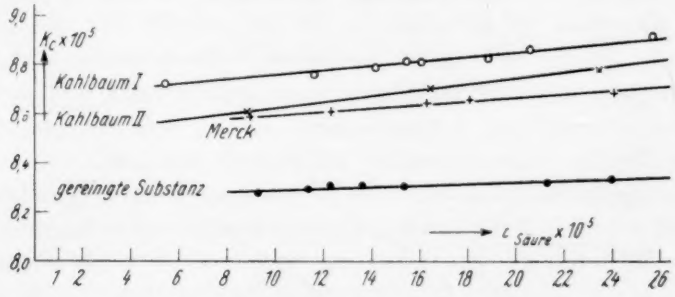

Fig. 1.

V. Messergebnisse.

Damit die zur Vergleichsmessung dienenden Dinitrophenolatlösungen bezüglich der Konzentration des absorbierenden Anions genügend genau definiert sind, müssen sie wegen der Hydrolyse und der damit verbundenen Empfindlichkeit reiner Salzlösungen gegen CO_2 schwach alkalisch gemacht werden. Es war daher zunächst zu prüfen, wie gross der Zusatz an KOH sein darf, ohne dass der Extinktionskoeffizient selbst durch die Anwesenheit überschüssiger K^+ beeinflusst und dadurch die Vergleichsmessung mit reinen Säurelösungen gefälscht wird. Zu diesem Zweck wurden zu einer Säurelösung von $c = 2{\cdot}127 \cdot 10^{-4}$ ($\log c = -3{\cdot}6723$) steigende Mengen von KOH zugesetzt und jedesmal die Extinktion bei 436 mμ gemessen; sämtliche Messungen wurden am gleichen Tage, unter gleichen Bedingungen und möglichst rasch hintereinander ausgeführt, um möglichst vergleichbare absolute Werte zu erhalten. Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Fig. 2 (obere Kurve, Ordinate rechts, Abszisse oben) dargestellt. Der Extinktionskoeffizient ist innerhalb eines Alkaliüberschusses von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ bis etwa $1 \cdot 10^{-2}$ norm. innerhalb der verlangten Genauigkeit konstant und steigt dann mit steigendem Zusatz an KOH rasch an. Dieses Ergebnis

stellt gleichzeitig eine recht empfindliche Reinheitsprüfung des Präparates dar. Wenn letzteres z. B. eine Säure mit erheblich niedrigerer Konstante (z. B. ein Mononitrophenol) enthält, so muss sich die Wirkung der Hydrolyse auch bei geringem Überschuss an KOH noch bemerkbar machen, d. h. die Kurve muss bei kleinen c_{KOH} absinken. Tatsächlich wurde ein solches Absinken bei einem nicht einheitlichen Präparat von Kahlbaum auch beobachtet (gestrichelte Kurve). Aus dem Verlauf der Kurve bei kleinen c_{OH^-} kann in solchen Fällen auch die Konstante der Säure ungefähr abgeschätzt werden.

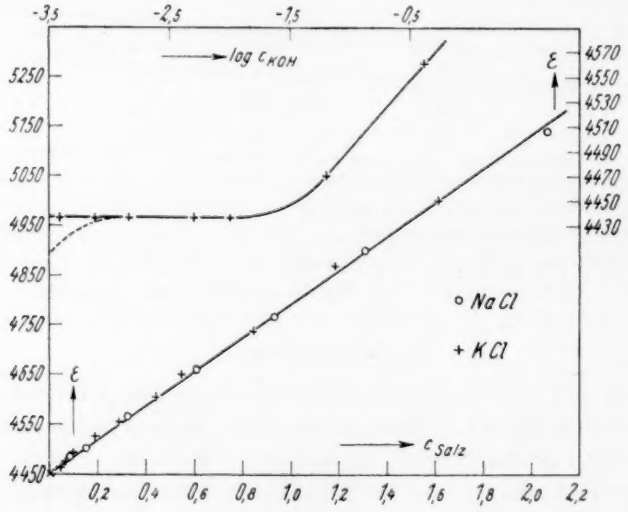

Fig. 2.

Auf Grund der gewonnenen Kurve wurde die Konzentration des Alkalis in der Vergleichslösung bei allen späteren Messungen gleich $5 \cdot 10^{-3}$ gemacht, wodurch das ε sicher noch nicht beeinflusst, die Wirkung von Kohlensäure aber völlig unterbunden wird.

In Fig. 2 ist weiterhin noch der Verlauf von ε bei höheren Salzzusätzen dargestellt. Da diese Messungen im Lauf längerer Zeit ausgeführt sind, haften ihnen alle für die Bestimmung absoluter Werte charakteristischen Unsicherheiten an, die, wie früher dargelegt, bis zu 2% betragen können. Trotzdem sieht man, dass ε bis zu Salzkonzentrationen von 2 norm. linear ansteigt und innerhalb dieses Bereiches um etwa 16% seines Wertes ohne Salzzusatz zunimmt. Bemerkenswert ist ferner, dass auch bei so hohen Konzentrationen

noch keine individuellen Unterschiede in der Wirkung von Na^+ und K^+ auftreten, während sich der spezifische Einfluss der beiden Ionen auf die Dissoziationskonstante der Säure schon bei Konzentrationen $>10^{-2}$ deutlich bemerkbar macht (siehe unten)[1]).

Diese gleichartige Wirkung verschiedener Kationen auf ε selbst bei derartig hohen Konzentrationen der Salze ist gleichzeitig ein Beweis für die Erfüllung der oben unter b) diskutierten, für die Anwendbarkeit der Methode notwendigen Voraussetzung, dass die Absorption des Anions in dem verwendeten Konzentrationsbereich der Säure unabhängig vom Kation ist, um so mehr, als die maximale Säurekonzentration nur $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter betrug.

Dass die Absorption des undissoziierten Moleküls gegenüber der des Anions bei 436 mμ zu vernachlässigen ist (Voraussetzung a), wird bereits durch den Verlauf der spektrographisch aufgenommenen Absorptionskurven von salzsauren bzw. schwach alkalischen Lösungen des Dinitrophenols wahrscheinlich gemacht: die Kurve des Moleküls fällt gegen das Sichtbare sehr viel steiler ab, als die des Ions. Es wurde jedoch nachträglich[2]) ausserdem noch versucht, das ε des Moleküls bei 436 mμ direkt zu bestimmen und so einen strengen Beweis für die Zulässigkeit der genannten Vernachlässigung zu erbringen. Zu diesem Zweck wurde normale Salzsäure mit festem α-Dinitrophenol im Thermostaten bei 25° C bis zur Sättigung geschüttelt, die Lösung durch eine Glasfritte abgesaugt und ein Teil derselben direkt gemessen, ein anderer Teil alkalisch gemacht und zur Bestimmung der Gesamtkonzentration mit einer bekannten Dinitrophenolatlösung gleicher Extinktion und gleichen Salzgehaltes (KCl) verglichen. Mit Hilfe der aus Fig. 4 schätzungsweise entnommenen Dissoziationskonstanten in n HCl lässt sich die Konzentration des Anions und damit der auf das Anion entfallende Anteil der Extinktion berechnen. Die Differenz gegenüber der gemessenen Extinktion stellt den Anteil des Moleküls dar, aus dem das ε des Moleküls berechnet wird. Die gemessenen bzw. den Fig. 4 und 2 entnommenen Zahlen waren:

$$c_{HA} = 2{\cdot}376 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Liter},$$
$$K_c \text{ (in 1 norm. } HCl) \sim 1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}.$$

[1]) Aus dieser Feststellung folgt, dass sich das p_H von Pufferlösungen, deren ionale Konzentration diesen Wert übersteigt, nicht mit der Genauigkeit definieren lässt, die an sich experimentell möglich wäre. [2]) Nach der Drucklegung der Veröffentlichung in Z. Elektrochem. **40** (1934) 502.

Daraus $c_{A^-} = 3{\cdot}09 \cdot 10^{-7}$,
$\varepsilon_{\text{Ion}} \sim 4800$; $d = 8{\cdot}570$.
Daraus $E_{\text{Ion}} = 0{\cdot}0127$,
$E_{\text{gesamt}} = 0{\cdot}0313$.
Daraus $E_{\text{Molekül}} = 0{\cdot}0186$
und $\varepsilon_{\text{Molekül}} = 0{\cdot}91$.

Ähnliche Messungen wurden mit $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ norm. *HCl* gemacht, die daraus gewonnenen Werte für ε_M schwanken zwischen 1·1 und 0·9, was teils der Kleinheit der gemessenen Extinktionen, teils der Unsicherheit in der Wahl des zugehörigen K_c und ε_{Ion} zuzuschreiben ist; als Mittel wurde $1 \pm 0{\cdot}1$ angenommen. Der Extinktionskoeffizient des Moleküls beträgt daher etwa 0·02 % desjenigen des Ions bei 436 mμ und könnte daher vernachlässigt werden, da seine Berücksichtigung selbst im ungünstigsten Fall des kleinsten a die Konstante um weniger als 0·1 % erniedrigt, was innerhalb der gewünschten Fehlergrenze liegt. Wir haben trotzdem im folgenden diese Korrektur berücksichtigt, wodurch sich die Zahlenwerte etwas von den in der früheren Veröffentlichung[1]) angegebenen unterscheiden, jedoch liegen diese Differenzen noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Die Messungen an reinen Säurelösungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben; die Bezeichnungen sind ohne weiteres verständlich. In Fig. 3 sind die Messungen graphisch dargestellt, und zwar ist $\log K_c + 5$ gegen $\sqrt{c_{\text{Ion}}}$ aufgetragen. Es ergibt sich innerhalb der Messfehler eine Gerade, deren Extrapolation auf $c = 0$ den Wert $0{\cdot}9103 \pm 0{\cdot}0005$

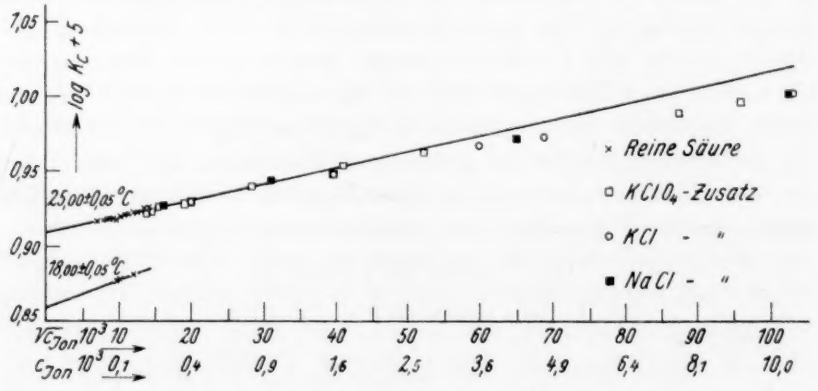

Fig. 3.

[1]) v. Halban, H. und Kortüm, G., Z. Elektrochem. **40** (1934) 502.

für $\log K_{c_0} + 5$ liefert. Das entspricht einer wahren thermodynamischen Dissoziationskonstante

$$K_{a_{25°}} = 8{\cdot}13 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 5. Dissoziationskonstanten K_c von α-Dinitrophenol in wässerigen Lösungen bei 25° C.

$c_{\text{Säure}}$ Mol/Liter	c_{Ion}	$\sqrt{c_{\text{Ion}}}$	α	$\log K_c + 5$	$\log K_c + 5$ ber.
$7{\cdot}018 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0490 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4316 \cdot 10^{-2}$	0·2920	0·927	0·925
$6{\cdot}773 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0060 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4167 \cdot 10^{-2}$	0·2962	0·926	0·925
$6{\cdot}186 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}8990 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3780 \cdot 10^{-2}$	0·3071	0·925	0·924
$5{\cdot}987 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}8645 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3656 \cdot 10^{-2}$	0·3114	0·926	0·924
$5{\cdot}505 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}7740 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3320 \cdot 10^{-2}$	0·3222	0·926	0·924
$4{\cdot}418 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}5504 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2454 \cdot 10^{-2}$	0·3509	0·923	0·923
$3{\cdot}991 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4567 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2073 \cdot 10^{-2}$	0·3650	0·923	0·923
$3{\cdot}5827 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3628 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1673 \cdot 10^{-2}$	0·3804	0·923	0·922
$3{\cdot}5330 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3496 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1615 \cdot 10^{-2}$	0·3820	0·921	0·922
$2{\cdot}8520 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1795 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0860 \cdot 10^{-2}$	0·4137	0·920	0·921
$2{\cdot}6277 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1178 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0570 \cdot 10^{-2}$	0·4263	0·920	0·921
$2{\cdot}3945 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0557 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0277 \cdot 10^{-2}$	0·4410	0·921	0·921
$2{\cdot}1284 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}780 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}890 \cdot 10^{-3}$	0·4595	0·920	0·920
$1{\cdot}8014 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}768 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}365 \cdot 10^{-3}$	0·4868	0·919	0·920
$1{\cdot}5364 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}884 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}880 \cdot 10^{-3}$	0·5131	0·920	0·919
$1{\cdot}3636 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}274 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}530 \cdot 10^{-3}$	0·5334	0·920	0·919
$1{\cdot}2256 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}756 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}220 \cdot 10^{-3}$	0·5513	0·919	0·919
$1{\cdot}1440 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}436 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}022 \cdot 10^{-3}$	0·5627	0·918	0·918
$9{\cdot}245 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}540 \cdot 10^{-5}$	$7{\cdot}444 \cdot 10^{-3}$	0·5993	0·918	0·918
0	0	0	1 extrap.	0·9103	(0·9103)

Der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die Messungen liegen, ist einerseits durch die geringe Löslichkeit der Säure, andererseits durch den mit abnehmender Konzentration wachsenden Einfluss zufälliger Verunreinigungen[1]) (Glas, Wasser usw.) begrenzt. Die Abweichungen bei den höchsten Konzentrationen sind relativ grösser und liegen systematisch bei etwas zu hohen K_c-Werten, was sich

[1]) Es wurden Lösungen bis hinunter zu $c_{\text{Säure}} \sim 10^{-5}$ gemessen, es zeigte sich aber, dass die gewonnenen Werte für K_c um mehrere Promille schwankten und bei wiederholten Messungen hintereinander einen Gang zeigten, was wohl im wesentlichen der Alkaliaufnahme aus dem Glas zugeschrieben werden muss. Quarzgefässe zur Herstellung der Lösungen standen uns leider nicht zur Verfügung. Die von verschiedenen Autoren (Kraus, Ch. A. und Parker, H. C., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2422, Randall, M. und Scott, J., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 636, MacInnes, D. A. und Shedlovsky, Th., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1429, Fink, W. und Gross, Ph., Mh. Chem. **63** (1933) 271), gemachten Angaben, dass der Einfluss des Glases sich schon bei Konzentrationen $c < 10^{-3}$ bemerkbar mache, können wir nicht bestätigen. So wurden z. B. sämtliche in Tabelle 6 bis 8 aufgeführten Messungen bei einer Säurekonzentration von etwa 10^{-4} durchgeführt, ohne dass jemals Störungen in Form einer Nichtreproduzierbarkeit oder eines Ganges bei den Einzelmessungen auftraten.

zwanglos daraus erklärt, dass die betreffenden Lösungen mehrere Stunden auf 50° bis 60° C gehalten werden mussten, damit die Säure vollständig in Lösung ging; dabei erhöht sich die Gefahr einer Alkaliaufnahme aus dem Glase naturgemäss wesentlich (siehe oben S. 368).

Setzt man das durch Extrapolation ermittelte K_a in die DEBYE-HÜCKELsche Grenzformel (7) ein, so erhält man die in der letzten Spalte der Tabelle 5 aufgeführten berechneten Werte für K_c. (Die Konstante a beträgt für Wasser von 25° C 0·5065.) Sie zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Werten und bilden daher eine äusserst gute Bestätigung der DEBYE-HÜCKELschen Grenzformel in diesem Konzentrationsgebiet ($c_{\text{Ion}} \leqq 2 \cdot 10^{-4}$).

Will man den gesamten Anwendungsbereich der Grenzformel kennen, so muss man die Messungen auf höhere Ionenkonzentrationen ausdehnen. In Fig. 3 sind die aus Tabelle 6 bis 8 entnommenen im ionalen Konzentrationsgebiet $2 \cdot 10^{-4} < c < 10^{-2}$ unter verschiedenen Neutralsalzzusätzen gemessenen Dissoziationskonstanten ebenfalls eingetragen. Wie man sieht, beginnen die Werte für $c_{\text{Ion}} > 3 \cdot 10^{-3}$ bereits deutlich von der DEBYE-HÜCKELschen Grenzgeraden abzuweichen; bei $c_{\text{Ion}} \sim 10^{-2}$ beträgt die Abweichung bereits 3·5%. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es zeigt, dass alle oberhalb einer ionalen Konzentration von etwa 10^{-3} gewonnenen Werte für die Extrapolation auf $c = 0$ nicht mehr verwendbar sind und daher auch nicht mehr für eine Prüfung der DEBYE-HÜCKELschen Grenzformel herangezogen werden dürfen.

In Fig. 3 sind schliesslich noch die Ergebnisse von einigen Messungen bei 18° C aufgenommen. Durch Extrapolation ergibt sich

$$Ka_{18^\circ} = 7{\cdot}22 \cdot 10^{-5}.$$

Daraus berechnet sich für die Dissoziationswärme bei unendlicher Verdünnung

$$U_v = -2950 \pm 70 \text{ cal}^{1}).$$

In den Tabellen 6 bis 8 sowie in Fig. 4 ist weiterhin die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten K_c vom Zusatz verschiedener 1-1-wertiger Neutralsalze über ein grösseres Konzentrationsgebiet wiedergegeben. Zum Studium des Einflusses verschiedener Kationen bzw.

[1]) In der Veröffentlichung Z. Elektochem. 40 (1934) 502 wurde irrtümlich ein anderer Wert angegeben, da der Faktor 2·303 (Übergang zu BRIGGSchen Logarithmen) vergessen wurde.

Anionen wurden die Salze so gewählt, dass je zwei Kationen (K^+) bzw. Anionen (Cl^-) die gleichen waren. K_c steigt in allen Fällen mit wachsender Salzkonzentration rasch an, erreicht (bei KCl und $NaCl$) bei etwa 0·5 mol. Lösungen ein Maximum, um dann rasch wieder zu fallen. In KCl-Lösungen erreicht K_c fast das Doppelte des Wertes von K_a.

Tabelle 6. Dissoziationskonstanten K_c von α-Dinitrophenol in wässerigen $KClO_4$-Lösungen bei 25° C.

$c_{\text{Säure}}$ Mol/Liter	c_{KClO_4} Mol/Liter	c_{Ion}	$\sqrt{c_{\text{Ion}}}$	α	$\log K_c + 5$	$\log K_c + 5$ ber.
$1{\cdot}156 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}266 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}378 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}173 \cdot 10^{-2}$	0·5635	0·925	0·922
$1{\cdot}159 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}142 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}795 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}340 \cdot 10^{-2}$	0·5633	0·925	0·924
$1{\cdot}112 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}194 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}829 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}353 \cdot 10^{-2}$	0·5708	0·926	0·924
$1{\cdot}185 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}295 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}985 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}399 \cdot 10^{-2}$	0·5592	0·926	0·925
$1{\cdot}254 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}681 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}371 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}540 \cdot 10^{-2}$	0·5501	0·927	0·926
$1{\cdot}106 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}380 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}015 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}004 \cdot 10^{-2}$	0·5740	0·932	0·931
$1{\cdot}194 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}381 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}054 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}838 \cdot 10^{-2}$	0·5641	0·940	0·939
$1{\cdot}113 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}331 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}395 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}736 \cdot 10^{-2}$	0·5784	0·946	0·948
$1{\cdot}159 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}506 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}572 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}966 \cdot 10^{-2}$	0·5725	0·949	0·950
$1{\cdot}189 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}602 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}670 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}087 \cdot 10^{-2}$	0·5708	0·954	0·952
$1{\cdot}177 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}693 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}761 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}254 \cdot 10^{-2}$	0·5756	0·963	0·963
$1{\cdot}064 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}533 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}597 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}716 \cdot 10^{-2}$	0·6044	0·992	0·999
$1{\cdot}120 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}110 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}176 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}580 \cdot 10^{-2}$	0·5986	0·998	1·007
$1{\cdot}211 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}829 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}836 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}684 \cdot 10^{-1}$	0·5998	1·037	
$1{\cdot}254 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}894 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}901 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}704 \cdot 10^{-1}$	0·5938	1·037	
$1{\cdot}165 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}380 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}387 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}528 \cdot 10^{-1}$	0·6201	1·072	
$1{\cdot}146 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}528 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}535 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}557 \cdot 10^{-1}$	0·6235	1·073	
$1{\cdot}112 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}181 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}182 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}438 \cdot 10^{-1}$	0·6401	1·103	
$1{\cdot}146 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}524 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}525 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}900 \cdot 10^{-1}$	0·6412	1·118	

Tabelle 7. Dissoziationskonstanten K_c von α-Dinitrophenol in wässerigen KCl-Lösungen bei 25° C.

$c_{\text{Säure}}$ Mol/Liter	c_{KCl} Mol/Liter	c_{Ion}	$\sqrt{c_{\text{Ion}}}$	α	$\log K_c + 5$	$\log K_c + 5$ ber.
$1{\cdot}196 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}950 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}620 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}902 \cdot 10^{-2}$	0·5599	0·930	0·930
$1{\cdot}090 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}375 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}004 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}002 \cdot 10^{-2}$	0·5761	0·931	0·931
$1{\cdot}182 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}483 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}550 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}937 \cdot 10^{-2}$	0·5685	0·949	0·950
$1{\cdot}300 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}673 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}746 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}120 \cdot 10^{-2}$	0·5614	0·970	0·972
$1{\cdot}144 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}641 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}709 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}861 \cdot 10^{-2}$	0·5846	0·976	0·980
$1{\cdot}171 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}050 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}057 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}028 \cdot 10^{-1}$	0·5928	1·004	1·014
$1{\cdot}116 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}630 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}637 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}154 \cdot 10^{-1}$	0·6275	1·072	
$1{\cdot}186 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}606 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}613 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}572 \cdot 10^{-1}$	0·6229	1·087	
$1{\cdot}098 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}981 \cdot 10^{-2}$	$8{\cdot}988 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}998 \cdot 10^{-1}$	0·6437	1·106	
$1{\cdot}109 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}871 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}872 \cdot 10^{-1}$	$4{\cdot}326 \cdot 10^{-1}$	0·6591	1·150	
$1{\cdot}069 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}808 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}809 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}300 \cdot 10^{-1}$	0·6733	1·171	
$1{\cdot}099 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}218 \cdot 10^{-1}$	$4{\cdot}219 \cdot 10^{-1}$	$6{\cdot}496 \cdot 10^{-1}$	0·6877	1·184	
$1{\cdot}086 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}469 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}470 \cdot 10^{-1}$	$7{\cdot}397 \cdot 10^{-1}$	0·6787	1·192	
$1{\cdot}267 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}661 \cdot 10^{-1}$	$8{\cdot}662 \cdot 10^{-1}$	$9{\cdot}306 \cdot 10^{-1}$	0·6518	1·189	
$1{\cdot}037 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}193 \cdot 10^{0}$	$1{\cdot}193 \cdot 10^{-0}$	$1{\cdot}092 \cdot 10^{-0}$	0·6766	1·166	
$1{\cdot}224 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}587 \cdot 10^{0}$	$1{\cdot}587 \cdot 10^{-0}$	$1{\cdot}260 \cdot 10^{-0}$	0·6224	1·099	
$1{\cdot}010 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}283 \cdot 10^{0}$	$2{\cdot}283 \cdot 10^{-0}$	$1{\cdot}511 \cdot 10^{-0}$	0·5907	0·935	

Tabelle 8. Dissoziationskonstanten K_c von α-Dinitrophenol in wässerigen *NaCl*- und *HCl*-Lösungen bei 25° C.

$c_{\text{Säure}}$ Mol/Liter	c_{NaCl} Mol/Liter	c_{Ion}	$\sqrt{c_{\text{Ion}}}$	α	$\log K_c + 5$	$\log K_c + 5$ ber.
$1{\cdot}146 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}975 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}624 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}620 \cdot 10^{-2}$	0·5665	0·928	0·927
$1{\cdot}344 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}690 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}424 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}071 \cdot 10^{-2}$	0·5666	0·944	0·941
$1{\cdot}176 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}131 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}199 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}479 \cdot 10^{-2}$	0·5795	0·973	0·976
$1{\cdot}216 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}040 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}047 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}023 \cdot 10^{-1}$	0·5861	1·004	1·039
$1{\cdot}181 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}048 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}055 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}434 \cdot 10^{-1}$	0·6018	1·031	
$1{\cdot}101 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}250 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}257 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}502 \cdot 10^{-1}$	0·6359	1·087	
$1{\cdot}063 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}525 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}526 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}906 \cdot 10^{-1}$	0·6588	1·130	
$1{\cdot}141 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}251 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}252 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}702 \cdot 10^{-1}$	0·6559	1·154	
$1{\cdot}200 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}262 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}263 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}712 \cdot 10^{-1}$	0·6473	1·154	
$1{\cdot}063 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}165 \cdot 10^{-1}$	$6{\cdot}166 \cdot 10^{-1}$	$7{\cdot}851 \cdot 10^{-1}$	0·6716	1·164	
$1{\cdot}125 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}432 \cdot 10^{-1}$	$9{\cdot}433 \cdot 10^{-1}$	$9{\cdot}713 \cdot 10^{-1}$	0·6553	1·146	
$0{\cdot}960 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}320 \cdot 10^{0}$	$1{\cdot}320 \cdot 10^{0}$	$1{\cdot}149 \cdot 10^{-1}$	0·6685	1·112	
$1{\cdot}032 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}072 \cdot 10^{0}$	$2{\cdot}072 \cdot 10^{0}$	$1{\cdot}440 \cdot 10^{-1}$	0·6164	1·009	
	c_{HCl} Mol/Liter					
$1{\cdot}215 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}045 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}055 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}248 \cdot 10^{-2}$	0·0781	0·946	0·943
$1{\cdot}240 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}035 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}042 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}520 \cdot 10^{-2}$	0·0422	0·953	0·956
$1{\cdot}202 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}274 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}276 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}265 \cdot 10^{-2}$	0·01756	0·974	0·984
$1{\cdot}351 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}409 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}411 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}355 \cdot 10^{-2}$	0·01720	0·976	0·985

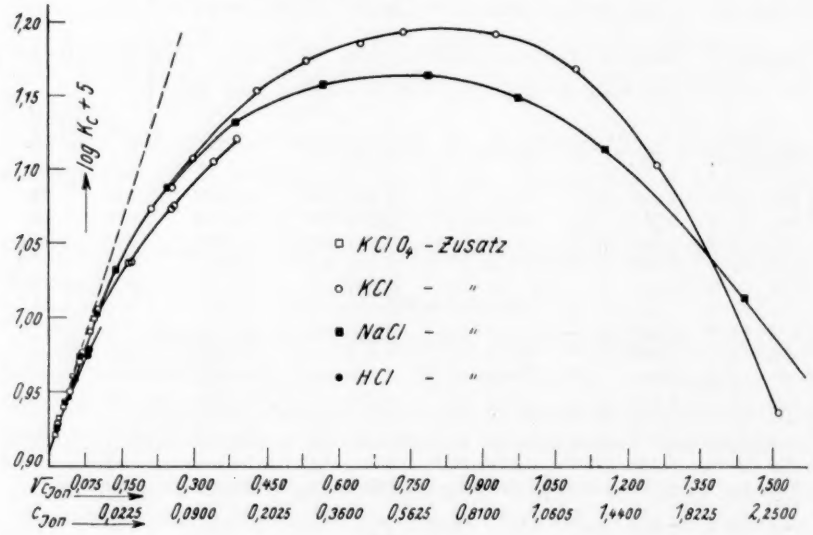

Fig. 4.

Individuelle Unterschiede im Verhalten der einzelnen Salze treten erst bei ionalen Konzentrationen $>10^{-2}$ auf[1]). Es zeigt sich, dass einerseits K^+ stärkeren Einfluss auf das Dissoziationsgleichgewicht besitzt als Na^+ bei gleichem Anion, andererseits die Wirkung der Cl^- diejenige der ClO_4^- überwiegt bei gleichem Kation. Aus den Kurven geht jedoch hervor, dass diese Reihenfolge sich bei höheren Konzentrationen umkehren kann. Dieser Befund ist vor allen Dingen insofern von Interesse, als ein spezifischer Einfluss der Ionen auf den Extinktionskoeffizienten innerhalb des gleichen Konzentrationsgebietes nicht bemerkbar ist (vgl. Fig. 2). Worauf das individuelle Verhalten der Ionen im einzelnen zurückzuführen ist, soll hier nicht untersucht werden, da für Wechselwirkungen dieser Art noch keine genügenden theoretischen Ansätze vorliegen[2]).

Will man weiterhin den Verlauf der durch Gleichung (1) definierten Funktion $f_{H^+} \cdot f_{A^-} = f_i^2$ innerhalb des ganzen Konzentrationsbereiches kennen, so muss man die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten f_{HA} der undissoziierten Säure von der ionalen Konzentration gesondert bestimmen. Derartige Bestimmungen mit Hilfe von Löslichkeitsversuchen sind im Gange. Ausserdem sollen die erhaltenen Ergebnisse direkt mit elektrometrischen und konduktometrischen Messungen an den gleichen Stoffen verglichen werden, um einen unmittelbaren Vergleich der verschiedenen Methoden zu ermöglichen.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Apparate waren uns zum Teil von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen.

[1]) Der spezifische Einfluss von HCl macht sich anscheinend schon bei kleineren Konzentrationen bemerkbar; die K_c-Werte sind jedoch wegen der Kleinheit der zu messenden Extinktionen ($E \sim 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}07$) weniger sicher. [2]) Vgl. Lange, J., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147.

Über Umwandlungen in homogenen Stoffen.

Von

G. Tammann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 8. 34.)

Die Umwandlungen in kristallisierten Stoffen sind in zwei Hauptklassen zu teilen, je nachdem die Umwandlung von einer Umkristallisation begleitet wird oder im homogen bleibenden Kristall sich vollzieht. Wenn Umkristallisation eintritt, so müssen die Eigenschaften sich diskontinuierlich bei einer bestimmten Temperatur ändern, wenn die Kristalle homogen bleiben, so ist das nicht der Fall, dann ändern sich die Eigenschaften kontinuierlich in Temperaturintervallen und das gilt auch für ihre Differentialquotienten.

Bei einigen kristallisierten Stoffen steigen die Isobaren des Wärmeinhaltes und des Volumens mit wachsenden Temperaturen in einem gewissen Temperaturintervall schneller an als bei tieferen und höheren Temperaturen ausserhalb jenes Intervalls. Die Stoffe, bei denen das stattfindet, sind: die ferromagnetischen Metalle, bei denen das im Temperaturintervall ihres absinkenden Ferromagnetismus stattfindet, ferner einige Ammoniumsalze[1]) und einige kristallisierte kondensierte Gase, Halogenwasserstoffe[2]) und Methan[3]).

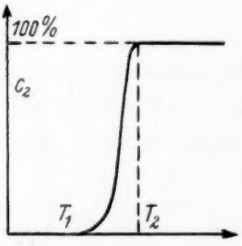

Fig. 1.

Eine Umkristallisation findet im betreffenden Temperaturintervall bei diesen Stoffen nicht statt.

Wenn im Temperaturintervall dieser Umwandlungen sich eine Atom- oder Molekülart in eine andere verwandelt, so wird die Konzentration der bei höherer Temperatur beständigen Molekülart c_2 mit wachsender Temperatur im Temperaturintervall der Umwandlung auf der Kurve der Fig. 1 zunehmen, bis die Umwandlung vollständig geworden ist.

Die Umwandlung wird erkannt am abnormen Verlauf des Wärmeinhaltes und des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Umwandlungsintervall T_1 bis T_2 ist die Zunahme des Wärme-

[1]) Simon, F., v. Simson, Cl. und Ruhemann, M., Z. physik. Chem. **129** (1927) 33. [2]) Eucken, A. und Karwat, E., Z. physik. Chem. **112** (1924) 467. [3]) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41.

inhaltes Q oder des Volumens V bei wachsender Temperatur erheblich grösser als bei tieferen oder höheren Temperaturen (Fig. 2). Diese Zunahmen sind proportional der wachsenden Konzentration c_2 zu setzen. In Wirklichkeit wird die Umwandlung bei erheblich tieferen Temperaturen als T_1 beginnen und wird bei erheblich höheren Temperaturen als T_2 beendet. T_1 bezeichnet also die Temperatur, bei der die Umwandlung bei Anwendung eines bestimmten Messverfahrens merklich wird, und T_2 die Temperatur, bei der der Einfluss der Umwandlung auf die gemessene Eigenschaft nicht mehr merklich ist.

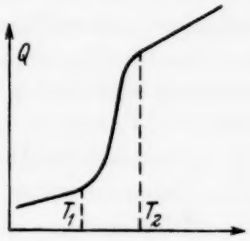

Fig. 2.

Welcher Art die Umwandlung ist, mag dahingestellt bleiben. Sie kann sich auf irgendeinen Vorgang im Atom beziehen oder auf einen Bewegungszustand des Moleküls, z. B. auf das Eintreten von Molekülrotationen.

Betreffs der Form der Isobaren von c_2, Q oder V ist anzunehmen, dass sie kontinuierlich verlaufen und ferner zu vermuten, dass auf ihnen ausser einem Wendepunkt keine Knicke oder sonstwie ausgezeichnete Punkte auftreten, welche Diskontinuitäten der ersten oder zweiten Differentialquotienten nach T zur Folge hätten. Zur Begründung dieser Vermutung ist hinzuweisen auf den Dissoziationsvorgang in Gasen, der durch eine der c_2-Kurve ähnliche Abhängigkeit von T beschrieben wird, oder auf die Abhängigkeit chemischer Vorgänge in Lösungen. Wenn auch diese Reaktionen sich in isotropen homogenen Stoffen vollziehen, so darf man wohl die sie betreffenden Erfahrungen auf die Reaktionen in anisotropen homogenen Stoffen übertragen, obwohl diese Reaktionen sich in einem auffallend kleinen Temperaturintervall abspielen.

Wenn auf den Q- oder V-Isobaren Knicke auftreten, so ändern sich ihre ersten Differentialquotienten nach der Temperatur diskontinuierlich bei der Temperatur des Knickes, wenn auf diesen Isobaren aber wirkliche Knicke nicht auftreten, sondern nur Biegungen, so können auf den entsprechenden Isobaren der ersten Differentialquotienten Diskontinuitäten nicht auftreten, wohl aber scharfe Maxima. Wenn die Biegung auf den Q- oder V-Isobaren sich nur über ein geringes Temperaturintervall erstreckt, dann kann es unmöglich werden, diese beiden Fälle experimentell voneinander zu unterscheiden.

P. Ehrenfest[1]) hat zwischen Phasenumwandlungen erster, zweiter und höherer Ordnung unterschieden. Die von ihm als Phasenumwandlungen zweiter Ordnung angesprochenen Vorgänge verlaufen in homogenen Stoffen, sie sind also nach J. W. Gibbs, der als Phasen die mechanisch voneinander trennbaren Teile eines Systems bezeichnete, keine Phasenumwandlungen. Nach P. Ehrenfest sollen bei den Vorgängen, welche er als Phasenumwandlungen zweiter Ordnung bezeichnete, die ersten Differentialquotienten von Q nach T und von V nach p sich bei einer bestimmten Temperatur oder bei einem bestimmten Druck diskontinuierlich ändern, woran nach dem oben Gesagten zu zweifeln ist.

Übersetzt man den Unterschied zwischen den polymorphen Umwandlungen (Phasenumwandlungen) und den im homogen bleibenden Stoff verlaufenden in die Theorie des thermodynamischen Potentials ζ, so ergibt sich folgender Unterschied. Bei den polymorphen Umwandlungen, bei denen zwei anisotrope Phasen auf der in der $p-T$-Ebene verlaufenden Umwandlungskurve miteinander im Gleichgewicht sind, schneiden sich die beiden ζ-Flächen der Phasen über der $p-T$-Ebene in einer Raumkurve, ihre Projektion auf die $p-T$-Ebene ist die Gleichgewichtskurve. Die ζ-Fläche beider Phasen hat also, wenn man von nicht absolut stabilen Zuständen absieht, eine Kante. In den Zustandspunkten dieser Kante haben die ζ-Isobaren oder ζ-Isothermen Knicke. Diesen Knicken entsprechen diskontinuierliche Änderungen der Ableitung der ζ-Funktion nach p oder T, und zwar ist $d_p\zeta/dT = -Q_p/T$ und $d_T\zeta/dp = \Delta V$, wo Q_p die Differenz des Wärmeinhaltes und ΔV die des spezifischen Volumens beider Kristallarten bedeuten. Von der Menge beider Kristallarten sind die Gleichgewichtstemperaturen oder Gleichgewichtsdrucke unabhängig.

Auf der ζ-Fläche eines Stoffes, in dem sich eine Umwandlung ohne Umkristallisation vollzieht, tritt eine Kante nicht auf, auf ihren ζ-Isobaren findet sich im Temperaturintervall der Umwandlung wohl eine Biegung aber kein Knick, und dasselbe gilt für die Druckintervalle der Umwandlung auf den ζ-Isothermen. Daher haben auch die Differentialquotienten $d_p\zeta/dT$ und $d_T\zeta/dp$ in den Umwandlungsintervallen bestimmte endliche Werte und nicht, wie P. Ehrenfest annimmt, die Werte Null. Bei einer Umwandlung ohne Umkristallisation in einem homogenen Stoff werden Q_p/T und ΔV nicht Null,

[1]) Ehrenfest, P., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Suppl. Nr. 75a (1933).

sondern die Übertragung ihrer Definition für das Gleichgewicht zweier kristallisierter Phasen auf die Umwandlungen im homogenen Stoff verliert ihren Sinn.

Wie in solchen Fällen der Druckeinfluss zu ermitteln ist, haben VAN 'T HOFF, PLANCK und VAN LAAR[1]) gezeigt. Wir denken an folgende bestimmte Reaktion. In der verdünnten Lösung einer schwachen Säure ist ihr nicht dissoziierter Anteil mit den betreffenden Ionen im Gleichgewicht, das durch die Konstante k quantitativ bestimmt ist. Durch Änderung der Temperatur oder des Druckes wird dieses Gleichgewicht verschoben. Diese Verschiebungen sind nach der Theorie der verdünnten Lösungen

$$\partial \ln k/dT = Q_p/RT^2 \qquad \text{und} \qquad \partial \ln k/dp = -\Delta V_p/RT. \tag{1}$$

Q_p/T und ΔV_p bezeichnen hier die Änderung der Entropie und des Volumens für den Umsatz von 1 Mol. Wenn T und p so geändert werden sollen, dass die Gleichgewichtskonzentrationen sich nicht ändern und damit auch k sich nicht ändert, so hat man die Gleichungen durcheinander zu dividieren, um k als Unveränderliche zu eliminieren. Es folgt

$$(dT/dp)_k = \Delta V_p \cdot T/Q_p. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist der von CLAUSIUS-CLAPEYRON für heterogene Einstoffsysteme ähnlich, hat aber eine andere Bedeutung. Für das Gleichgewicht zweier Phasen ist die Menge beider Phasen auf die bestimmte Gleichgewichtstemperatur bei bestimmtem Druck nicht von Einfluss. Beim Gleichgewicht in einem homogenen Stoff wird aber die Menge der beiden Molekülarten (ihre Konzentration) sich bei der Änderung von p oder T ändern. Es hat also nur einen Sinn, nach der Änderung von p und T bei gleicher molekularer Zusammensetzung, bei ungeänderten Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe zu fragen.

Solange das Gesetz der Massenwirkung gilt, verlaufen die $p-T$-Linien für verschiedene Konzentrationen der im Gleichgewicht befindlichen Molekülarten einander parallel, ihre $(dT/dp)_k$-Werte sind einander gleich. Für jede Zusammensetzung gilt eine dieser parallel verlaufenden Kurven, welche einen Streifen auf der $p-T$-Ebene bedecken.

Die Gleichungen (1) gelten nicht nur für verdünnte Lösungen, sie haben, wie VAN LAAR gezeigt hat, allgemeine Bedeutung, sie dürfen

[1]) VAN LAAR, S., Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig 1906.

also auch auf die oben genannten Umwandlungen in homogenen Stoffen angewandt werden, gleichgültig um welche atomistischen Vorgänge es sich bei ihnen handelt. Wenn das Massenwirkungsgesetz nicht zutrifft, so ist an Stelle von k in die Gleichung (2) ein bestimmter Wert der Konzentration der einen am Gleichgewicht beteiligten Molekülarten zu setzen. In diesem Falle brauchen die $p-T$-Linien für verschiedene Konzentrationswerte nicht mehr einander parallel verlaufen, wie bei Gültigkeit des Gesetzes der Massenwirkung, sondern können konvergieren oder divergieren.

Prüfung der Gleichung (2) an der Erfahrung.

Es wird in der Regel nicht möglich sein, während der Änderung von T und p die Konzentration unverändert zu erhalten. Man darf sich aber die Frage vorlegen, wie das Temperaturintervall, in dem die Reaktion bei konstantem Druck sich abspielt, durch Erhöhung des Druckes verschoben wird. Da dieses Intervall sich mit wachsendem Druck verengern oder erweitern kann, werden zwei $p-T$-Kurven auf der $p-T$-Ebene, zwischen denen die Kurven für konstante c_2-Werte verlaufen, die Grenzen des Eintrittes und der Vollendung der Reaktion angeben, die allerdings nicht genau zu bestimmen sind.

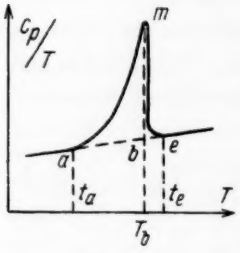

Fig. 3.

Für eine Reihe von Umwandlungen in homogenen Stoffen sind die wahren spezifischen Wärmen bestimmt worden. In Fig. 3 soll die Kurve mit dem spitzen Maximum die Isobare der wahren spezifischen Wärmen dividiert durch ihre absolute Temperatur wiedergeben, die Werte von c_p/T mögen sich auf 1 Mol des Stoffes beziehen. Dann ist der Flächeninhalt zwischen der Kurve und der Geraden ae gleich der Umwandlungsentropie Q_p/T eines Mols. $Q_p/T = \int_{t_a}^{t_e} (c_p/T) \cdot dT$. Eine ganz ähnliche Form wird die Isobare der Ausdehnungen d_pV/dT haben, es wird also die Volumenänderung bei der Umwandlung von 1 Mol des Stoffes $\Delta V_p = \int_{t_a}^{t_e} (d_pV/dT) \cdot dT$. In die Gleichung (2) geht der Quotient beider Grössen ΔV_p und Q_p/T ein. Wenn die beiden Flächen, welche diese Grössen darstellen, einander in ihrer Form ähnlich sind, dann darf man statt ihrer Werte auch Werte einsetzen, welche den Flächenstücken über t_a bis t_e proportional sind. Wenn

die Isobaren von c_p/T und d_pV/dT zwischen t_a und t_e einen ähnlichen Verlauf haben, so werden die Flächen über ab sich verhalten wie die Stücke mb in den beiden Diagrammen, welche gleich sind $c'_p - c''_p$ bzw. $d_pV'/dT - d_pV''/dT$. Setzt man diese Werte in die Gleichung (2) ein, so ergibt sich

$$(dT/dp)_{c_2} = \frac{(d_pV'/dT - d_pV''/dT)}{c'_p - c''_p} \cdot T. \tag{4}$$

Hier beziehen sich T und $(dT/dp)_k$ auf die Temperatur T_b.

Zu der Formel (4) gelangte P. EHRENFEST unter der Voraussetzung einer diskontinuierlichen Änderung von c_p und d_pV/dT. Auch wenn man diese Annahme nicht gelten lässt, so ist diese Formel doch eine Annäherungsgleichung, welche dem derzeitigen Stande der Messgenauigkeit genügt.

Für den Schmelzprozess gelten angenähert die beiden Gleichungen[1]):

$$\Delta V = (d_pV''/dT - d_pV'/dT) \cdot T_s, \tag{5}$$

$$R_p = (c'_p - c''_p) \cdot T_s. \tag{6}$$

Die Differenz der Ausdehnungen der Schmelze und des Kristalls beim Schmelzpunkt mal der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes T_s ist gleich der Volumenänderung beim Schmelzen, und die Differenz der spezifischen Wärmen der Schmelze und des Kristalls beim Schmelzpunkt mal seiner absoluten Temperatur ist gleich der Schmelzwärme.

Setzt man diese beiden Gleichungen in die Gleichung (2) ein, so ergibt sich ebenfalls die Gleichung (4). Es scheinen also die Gleichungen (5) und (6) auch angenähert für die Volumenänderungen und Reaktionswärmen bei den Umwandlungen in homogenen Stoffen zu gelten.

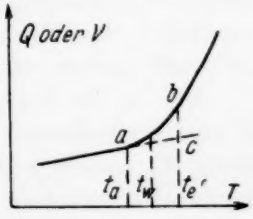

Fig. 4.

Die Gleichung (4) ist von K. CLUSIUS und A. PERLICK[2]) für die Umwandlung ohne Umkristallisation des Methans im Temperaturintervall von $T = 19°$ bis $21°$ bestätigt worden.

Im Erweichungsintervall der Gläser nehmen Q und V mit T auf Kurven zu, welche sich innerhalb eines engen Temperaturintervalls zu höheren Q- und V-Werten biegen (Fig. 4). Das Stück bc gibt in diesem Fall die ΔQ- oder ΔV-Werte an, welche einzuführen sind.

[1]) TAMMANN, G., Kristallisieren und Schmelzen. Hamburg und Leipzig 1903.
[2]) CLUSIUS, K. und PERLICK, A., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 313.

E. JENCKEL[1]) hat gezeigt, dass auch für die Druckverschiebung der Temperatur des Wendepunktes t_w auf den Isobaren der ersten Differentialquotienten von Q oder V nach t die Gleichung (4) für eine Reihe von Gläsern jedenfalls angenähert gilt. Man darf also annehmen, dass auch für die Vorgänge im Erweichungsintervall der Gläser die Gleichungen (5) und (6) angenähert gelten.

EHRENFEST selbst zweifelte an der glücklichen Wahl seiner Bezeichnungen für die Umwandlungen in homogenen Stoffen, für die er die Bezeichnung Phasenumwandlungen zweiter Ordnung vorschlug. Diese Bedenken treffen zu, da bei diesen Umwandlungen eine Spaltung in zwei Phasen nicht eintritt und ferner die ersten Differentialquotienten von Q_p und V_p nach t oder p sich nicht diskontinuierlich ändern werden, da diskontinuierliche Konzentrationsänderungen in homogenen Phasen unverständlich wären.

Der Unterschied in der Änderung von c_p im Erweiterungsintervall der Gläser und im Umwandlungsintervall von Kristallen.

Die reversiblen Umwandlungen, bei denen der Stoff sich nicht in zwei Phasen spaltet, kann man in zwei Gruppen teilen, die sich durch die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Temperatur unterscheiden. Die Umwandlungen der einen Gruppe (im Erweichungsintervall der Gläser) vollziehen sich in isotropen, die der anderen in anisotropen Zuständen. Diesem Unterschied entspricht ein zweiter. Bei den Umwandlungen der ersten Gruppe im Erweichungsintervall der Gläser wächst die wahre spezifische Wärme in einem Temperaturintervall an und behält dann bei weiterer Temperatursteigerung diesen erhöhten Wert, während bei den Umwandlungen der zweiten Gruppe die spezifische Wärme ein spitzes Maximum hat und nach der Umwandlung sich wieder wie vor ihr ändert.

Der bei der Temperatur des Ansteigens der wahren spezifischen Wärme eintretende Vorgang in isotropen Stoffen erfordert eine erhöhte Wärmemenge zur Temperatursteigerung des Stoffes, und diese erhöhte Wärmemenge muss dem isotropen Stoff bei weiterer Temperatursteigerung ebenfalls zugeführt werden. Dagegen braucht der die abnorme Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur verursachende Vorgang in anisotropen Stoffen eine erhöhte Wärmezufuhr nur in einem bestimmten Temperaturintervall. Nachdem dieses überschritten ist, braucht der Stoff zu seiner Temperatur-

[1]) JENCKEL, E., Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934) 349.

steigerung nicht wesentlich mehr Wärme als bei Temperaturen, bei denen der Vorgang noch nicht eingetreten war, oder falls die spezifische Wärme in dem betreffenden Temperaturgebiet anwächst, wächst sie vor und nach dem Vorgang in derselben Weise an.

Atomistisch kann dieser Unterschied in folgender Weise gedeutet werden:

Im Erweichungsintervall der Gläser (Fig. 1) geraten die Moleküle bei der Verflüssigung des Glases in Rotation, wodurch das Anwachsen der spezifischen Wärme bedingt wird, da bei weiterer Temperatursteigerung diese Bewegungsart der Moleküle bestehen bleibt, bleibt auch c_p auf seinem erhöhten Wert.

Vollzieht sich dagegen in einem anisotropen Stoff ein energieverbrauchender Vorgang, der in einem gewissen Temperaturintervall die spezifische Wärme erhöht, so ist nach Ablauf desselben ein Grund für ein Erhöhtbleiben der spezifischen Wärme nicht mehr vorhanden. Dieselbe wird dann absinken und zwar auf einen Wert, der sich nur wenig von dem vor dem Beginn des Vorganges unterscheidet. Zu diesen Vorgängen gehören die ferromagnetischen Umwandlungen und die Umwandlungen in Ammoniumsalzen, Natriumnitrat und kondensierten Gasen bei tiefen Temperaturen.

Änderungen verschiedener Eigenschaften im Umwandlungsintervall.

Es entsteht die Frage, ob bei den Umwandlungen in homogenen Stoffen verschiedene Eigenschaften sich in ähnlicher Weise ändern. Für das Erweichungsintervall der Gläser trifft das für das Volumen und den Wärmeinhalt zu. Für den Verlust des Ferromagnetismus, bei dem ebenfalls eine Umkristallisation nicht stattfindet[1]), soll das im folgenden gezeigt werden.

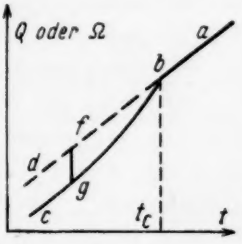

Fig. 5.

Die Intensität des Ferromagnetismus ist bei tieferen Temperaturen fast unabhängig von der Temperatur. Dann sinkt sie in einem Temperaturintervall zuerst langsam, dann schneller ab. Hiermit sind bei zwei anderen Eigenschaften, dem Wärmeinhalt Q und dem elektrischen Widerstand Ω, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur auffallende Anomalien verbunden. Auf den Isobaren beider Eigenschaften finden sich Biegungen bei der Temperatur t_c, bei der der

[1]) Tammann, G., Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932) 204.

Ferromagnetismus vollständig verschwindet (Fig. 5). Verlängert man den Kurvenast ab nach tieferen Temperaturen hin, so darf man sagen, dass der paramagnetische Zustand bei einer Temperatur unter t_c sich betreffs seines Wärmeinhaltes Q und seines Widerstandes vom ferromagnetischen um den Betrag fg unterscheidet. Bei tieferer Temperatur verlaufen die Kurven ad und bc einander parallel. Ihre Differenzen sind dann unabhängig von der Temperatur wie die Intensität des Ferromagnetismus. Beginnt dieser mit wachsenden Temperaturen abzunehmen, so nehmen auch die Differenzen der beiden Kurvenäste db und cb ab, bis sie bei t_c mit dem Ferromagnetismus verschwinden. In Fig. 6 sind in Abhängigkeit von der Temperatur

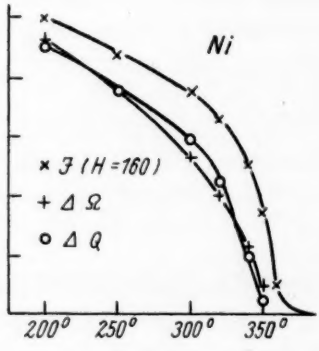

Fig. 6.

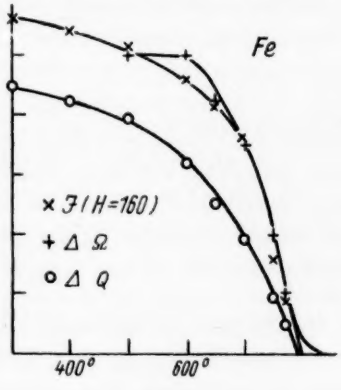

Fig. 7.

die Magnetisierungsintensitäten J des Nickels für die Feldstärke $H = 160$ Gauss als liegende Kreuze, die Differenzen $\Delta\Omega$ auf Grund der Widerstandsbestimmungen von K. Honda und Y. Ogura[1]) und die ΔQ-Werte auf Grund der Bestimmungen von P. Weiss[2]) dargestellt. Die Messungen von H. Klinkhardt[3]) stimmen im wesentlichen mit denen von P. Weiss überein. Klinkhardts genaueren Bestimmungen von c_p ist zu entnehmen, dass die $Q-t$-Kurve bei t_c eine Biegung, keinen Knick aufweist. In Fig. 7 sind diese Werte für Eisen nach den Bestimmungen der Beobachter wie beim Nickel wiedergegeben.

Die Unterschiede des Wärmeinhaltes und des spezifischen Widerstandes im ferro- und im paramagnetischen Zustande bei derselben

[1]) Honda, K. und Ogura, Y., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **2** (1914) 113.
[2]) Weiss, P., Piccard, A. und Carrard, A., Arch. Sci. physiques nat. [4] **43** (1917) 113 und 299. [3]) Klinkhardt, H., Ann. Physik **84** (1927) 167.

Temperatur scheinen sich also wie die Intensität der Magnetisierbarkeit bei konstantem Felde in gleicher Weise mit der Temperatur zu ändern. Aus der grossen Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Werte J, $\Delta\Omega$ und ΔQ darf man schliessen, dass der atomistische Vorgang, der zum Verlust des Ferromagnetismus führt, auch das abnorme Verhalten von Ω und Q in ihrer Temperaturabhängigkeit verursacht.

Die Längenänderung des β-Messings[1]) in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 410° und 480° gleicht ganz der Änderung von Q beim Verlust des Ferromagnetismus des Nickels oder Eisens.

Die Umwandlung von α- in β-Quarz.

Diese Umwandlung ist von besonderem Interesse, weil vor der Entstehung des β-Quarzes im α-Quarz die Eigenschaften des α-Quarzes bei steigender Temperatur sich erheblich in der Richtung der des β-Quarzes ändern, erst, nachdem das stattgefunden hat, tritt die Spaltung des α-Quarzes in zwei Phasen ein, und dabei bei der Umwandlungstemperatur (575°) eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften mit zunehmender Menge des β-Quarzes. Bei sinkender Temperatur tritt dagegen im β-Quarz unvermittelt die Bildung von α-Quarz ein, begleitet von einer diskontinuierlichen Änderung der Eigenschaften, an die sich nach dem Verschwinden des β-Quarzes die abnorme Änderung der Eigenschaften des α-Quarzes schliesst.

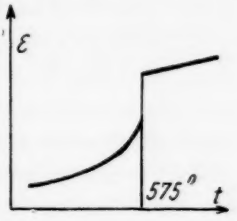

Fig. 8.

Die beschriebene Temperaturabhängigkeit (Fig. 8) gilt für die lineare Ausdehnung[2]) und die Drehung der Polarisationsebene[3]). Für die Brechungskoeffizienten gilt eine ähnliche Abhängigkeit, doch wächst der Brechungskoeffizient mit sinkender Temperatur. Der Wärmeinhalt wächst linear mit der Temperatur bis etwa 500°, dann beschleunigt bis 575°, um oberhalb 575° wieder linear zu wachsen. Eine Trennung des beschleunigten vom diskontinuierlichen Anstieg lässt sich auf Grund der vorliegenden Messungen, wegen der geringen Änderung des Wärmeinhaltes zwischen 550° und 575°, nicht ausführen[4]).

[1]) v. Steinwehr, H. und Schulze, A., Physik. Z. **35** (1934) 385. [2]) Kozu, S. und Saiki, S., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **2** (1925) 203. [3]) Sosman, R. B., Properties of Silica. 1927. S. 689. [4]) Perrin, A. und Roux, H., Mem. Soc. Vaudoise **1** (1923) 135.

Man darf also drei Arten von Umwandlungen unterscheiden:

1. Umwandlungen, bei denen die Eigenschaften sich unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur in normaler Weise mit der Temperatur ändern, und bei denen infolge der Entstehung einer zweiten Kristallart eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften eintritt.

2. Umwandlungen, bei denen eine Umkristallisation nicht eintritt, bei denen die Eigenschaften in einem Temperaturintervall in abnormer Weise, aber kontinuierlich, sich ändern.

3. Gibt es auch Umwandlungen, welche zwischen jenen bei den Typen stehen.

Der primäre Vorgang bei den drei Umwandlungsarten ist in Vorgängen zu suchen, welche sich im Atom oder im Molekül abspielen. Werden durch diese Vorgänge die Kraftfelder der Moleküle so geändert, dass das ursprüngliche Gitter nicht mehr stabil ist, so tritt Umkristallisation mit diskontinuierlicher Änderung der Eigenschaften bei einer bestimmten Temperatur ein. Wenn dagegen durch den fraglichen Vorgang die Kraftfelder sich nur so wenig ändern, dass das ursprüngliche Gitter stabil bleibt, so tritt eine Umkristallisation nicht ein, die Umwandlung vollzieht sich in einem Temperaturintervall unter kontinuierlicher Änderung der Eigenschaften. Die Entmischung der ursprünglichen und der veränderten Molekülart braucht nicht bei verschwindenden Konzentrationen der letzteren einzutreten, sondern erst nachdem diese Konzentration recht merkliche Werte angenommen hat, wie bei der Umwandlung in β-Quarz.

Bei der Untersuchung von Umwandlungen in Kristallen hat man nicht immer auf ihr wesentliches Unterscheidungsmerkmal geachtet, ob Umkristallisation eintritt oder nicht. So wurde früher der Verlust des Ferromagnetismus als eine wirkliche Phasenumwandlung betrachtet. Erst F. Wever[1]) wies nach, dass während des Verlustes oder der Wiederkehr des Ferromagnetismus eine Umkristallisation nicht stattfindet. Für eine Reihe von Umwandlungen steht diese Entscheidung noch aus.

[1]) Wever, F., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld. **9** (1927) 151. Tammann, G., Z. anorg. allg. Chem. **209** (1922) 204.

Wasser als schwacher Elektrolyt in den Verdünnungswärmen starker Elektrolyte.

Von

E. Doehlemann und E. Lange.

45. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen von E. Lange und Mitarbeitern.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 34.)

In den gemessenen Verdünnungswärmen wässeriger Salz- und Säurelösungen sind Wärmeeffekte enthalten auf Grund von Veränderungen der elektrolytischen Dissoziation des Wassers: 1. bei neutralen Salzlösungen infolge einer Veränderung der Aktivitätskoeffizienten; der diesbezügliche, experimentell heute nicht zugängliche Wärmeverbrauch bis zu äusserster Verdünnung mit Verdünnungswasser von $p_H = 7$ beträgt 2·2 cal/Mol Salz. 2. bei Verdünnung von Säuren wird im Verdünnungswasser durch die hinzukommenden H-Ionen die Dissoziation des Wassers zurückgedrängt. Z. B. ist für Verdünnungswasser von $p_H = 7$ bis zu einer experimentell noch zugänglichen Verdünnung von $c = 0{\cdot}00001$ dieser Effekt mit einer Abgabe von 170 cal, unterhalb dieser Verdünnung bis 10^{-9} mol. mit einer weiteren Wärmeabgabe von 6·63 kcal verbunden. 3. tritt bei der Verdünnung von hydrolysierenden Salzen infolge der Konzentrationsabhängigkeit der Hydrolyse eine zusätzliche Wärmeabgabe auf, die z. B. bei NH_4Cl bei Verdünnungswasser $p_H = 7$ für den experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich 0·1 bis 0·0001 mol. — 12 cal beträgt. Anschliessend werden die Wärmeeinflüsse besprochen, die durch Abweichungen des Verdünnungswassers von $p_H = 7$ bedingt sind. Nach Korrektur der früher gemessenen V_m-Kurve für NH_4Cl fügt sich die korrigierte V_m-Kurve gut den V_m-Kurven der anderen, methylsubstituierten Ammoniumsalze ein. Es wird der Einfluss dieser verschiedenartigen Wärmeanteile auf die Gewinnung der thermodynamisch interessanten V_m-Kurven aus experimentellen Daten erörtert und schliesslich unter anderem wahrscheinlich gemacht, dass das Wasser auch noch auf Grund einer Veränderung des Polymerisationsgrades einen zusätzlichen Wärmebetrag in den Verdünnungswärmen enthalten kann.

Zur Erklärung der Verdünnungswärmen von Elektrolyten sind bisher im wesentlichen die interionischen Kräfte im Sinne der DEBYE-HÜCKELschen Theorie und etwaige Veränderungen des Dissoziationsgrades der gelösten Elektrolyte herangezogen worden. Trotz grosser Fortschritte kann von einer endgültigen Klärung der Einzelheiten noch nicht gesprochen werden[1]). Eigentümlichkeiten, die bei den Messungen der Verdünnungswärmen von H_2SO_4[2]) und von NH_4Cl[1])

[1]) STREECK, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 103. [2]) LANGE, E., MONHEIM, J. und ROBINSON, A. L., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4733.

beobachtet wurden, führten zu der Überlegung, dass für die messbaren Wärmeeffekte unter anderem auch Veränderungen im elektrolytischen Dissoziationsgrad, gegebenenfalls auch im Polymerisationsgrad des Wassers eine gewisse Rolle spielen könnten. Die Durchrechnung ergab, dass tatsächlich hierdurch zusätzliche Wärmeeinflüsse bedingt sein können, denen deshalb besondere Bedeutung zuzumessen ist, weil sie zum Teil bereits in dem heute der Messung zugänglichen Konzentrationsgebiet auftreten und sich dann also mit Sicherheit den anderweitig interessierenden interionischen Effekten überlagern. Sie lassen sich aber weder mit Sicherheit experimentell ausschalten, noch sind sie ohne weiteres allein messbar. Vor allem aber dürfte eine Orientierung über ihre Grösse bis zu unendlicher Verdünnung für die Extrapolation der experimentellen Befunde ($V_{m_a m_e}$) bis zum Konzentrations-Nullpunkt zwecks Gewinnung weiterer thermodynamischer Daten (V_m) auf rechnerischem Wege von Nutzen sein, weil eine experimentelle Bestimmung hier mit den heute zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht möglich ist. Als Erweiterung einiger in dieser Richtung liegender, bereits mitgeteilter Bemerkungen[1]) seien im folgenden diese Gesichtspunkte etwas näher ausgeführt.

1. Wärmewirkungen durch Dissoziationsveränderungen des Wassers bei Verwendung von Verdünnungswasser mit $p_H = 7$.

a) Wärmewirkungen von Dissoziationsvorgängen, bedingt durch Veränderungen des Aktivitätskoeffizienten bei der Verdünnung starker Elektrolyte.

Ein leicht überschaubarer Einfluss auf die intermediären Verdünnungswärmen $V_{m_a m_e}$ ist beim Verdünnen von neutralen Salzlösungen verschiedener Anfangskonzentrationen m_a mit reinem Verdünnungswasser von $p_H = 7$ bis zur Endkonzentration m_e stets aus dem Grunde zu erwarten, einerseits, weil in der zu verdünnenden Lösung eine gewisse Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten (schliesslich bis zu einem Wert $f \approx 1$) stattfindet, und vor allem andererseits, weil das Verdünnungswasser bei den intermediären Verdünnungen bis zu endlichen Endkonzentrationen m_e eine Erniedrigung des Aktivitätskoeffizienten erfährt. Dadurch muss sich hier dank der praktischen Konstanz des Produktes:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = c_{H^+} \cdot f_{H^+} \cdot c_{OH^-} \cdot f_{OH^-} = 10^{-14}$$

die Konzentration der H^+- und OH^--Ionen im Wasser der Anfangs-

[1]) Streeck, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 109, Anm. 2. Lange, E., Monheim, J. und Robinson, A. L., J. Amer. chem. Soc. **55** (1934) 4734, Anm. (8).

lösung erniedrigen und im Verdünnungswasser vergrössern. Für die Berechnung der entsprechenden Wärmebeträge kann man für 1-1-wertige Elektrolyte, wie KCl, die Konzentrationsabhängigkeit von $\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}$ in verdünnten Lösungen aus Messungen von HARNED[1]) entnehmen, wobei unterhalb der Konzentration 0·01 m im Sinne der Grenzgesetzformel:

$$-\log \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}} \sim \sqrt{\text{Ionenstärke}} \sim \sqrt{{}^1/_2 \sum_i c_i z_i^2}$$

$\sqrt{m}$-Proportionalität angenommen wird und als Grenzwert für $\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}$ wegen der endlichen Konzentration der H^+- und OH^--Ionen in reinem Wasser, bezogen auf vollkommen ionenfreies Wasser, der Wert $f = 0{\cdot}99967$ auftritt. Die Berechnungen wurden so ausgeführt, dass man sich 1 Liter

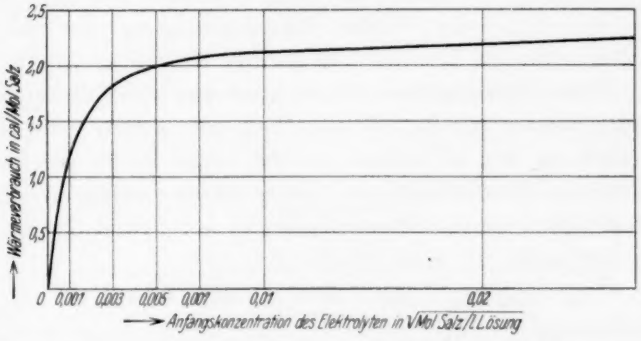

Fig. 1. Wärmeverbrauch, bedingt durch Verschiebungen des Dissoziationsgleichgewichtes: $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$ auf Grund von Änderungen des Aktivitätskoeffizienten $f_{H^+} \cdot f_{OH^-}$ beim Verdünnen von 1-1-wertigen Salzen verschiedener Anfangskonzentration bis $c = 0$.

einer 1 mol. Salzlösung zu immer geringeren Endkonzentrationen des Salzes verdünnt denkt. Der Wärmebetrag, der sich für die oben zuerst genannte Assoziation von H^+- und OH^--Ionen im Wasser der 1 mol. Ausgangslösung ergibt, ist zu vernachlässigen. Dagegen wird der mit der Dissoziation im Verdünnungswasser verbundene Wärmeverbrauch mit abnehmender Endkonzentration des Salzes zunächst grösser, erreicht aber bei $m_e = 10^{-9}$ mol. einen Grenzwert.

In Fig. 1 sind die hiervon herrührenden Verdünnungswärmenanteile, umgerechnet auf verschiedene Anfangskonzentrationen und auf die hier als praktisch unendlich verdünnt anzusehende Endkon-

[1]) HARNED, H. S., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 930; **48** (1926) 126; **52** (1930) 3892. J. physic. Chem. **30** (1926) 1060.

zentration des Salzes von 10^{-9} mol. angegeben. Zwar ergibt sich für das den Messungen zugängliche Gebiet zwischen 0·01 m und 0·00001 m nur ein kaum noch messbarer Anteil an der intermediären Verdünnungswärme von $-0{\cdot}4$ cal für 1 Mol Salz; aber für die Extrapolation von V-Kurven bis $m = 0$ ist der grössere Gesamteinfluss von $-2{\cdot}2$ cal nicht zu vernachlässigen.

b) Wärmewirkungen von Dissoziationsvorgängen, bedingt durch Veränderungen der H^+- und OH^--Ionenkonzentrationen bei der Verdünnung starker Säuren bzw. Basen.

Weitaus grössere Wärmeeffekte lassen sich beim Verdünnen von Säuren auf Grund der Beeinflussung der Ionenkonzentrationen des Wassers erwarten. Rechnet man hier praktisch mit der Konstanz von $m^2 = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}$ (die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten erfordert hier nur eine geringe Korrektur von $\approx 1\,\%$ des gesamten Wärmeeffekts) und nimmt man als Idealfall zunächst ein Verdünnungswasser mit $p_H = 7$ an, dann gilt, sofern y die Konzentrationserhöhung der H^+-Ionen ist, die allein durch die zum Verdünnungswasser hinzukommende Menge Säure bedingt wäre, und x die H^+-Ionen-Konzentrationsverminderung auf Grund der zu Wasser zusammentretenden H- und OH-Ionen:

$$c_{H^+,\,\text{Ende}} \cdot c_{OH^-,\,\text{Ende}} = (m + y - x)(m - x) = m^2. \qquad (1\,\text{a})$$

Daraus folgt:

$$x = {}^1/_2\left(2m + y \mp \sqrt{4m^2 + y^2}\right). \qquad (1\,\text{b})$$

Da wegen $x_{OH^-} < m_{OH^-}$ auch allgemein $x < m$ sein muss, gilt nur das Minuszeichen der Wurzel. Die durch die Wasserbildung bewirkte Wärmeabgabe beim Verdünnen von 1 Liter 1 mol. Säurelösung auf das v-fache ist also $x \cdot v \cdot 13{\cdot}6$ kcal. Da in (1 b) y^2 gegenüber $4\,m^2$ mit zunehmender Verdünnung immer mehr verschwindet, stellt $x = {}^1/_2 y$ die Lösung für den Grenzwert $c = 0$ dar, d. h. beim Verdünnen einer 1 mol. Lösung von 1 Mol einer einwertigen, vollkommen dissoziierten Säure ist bereits bei einem $v \approx 10^9$fachen Endvolumen praktisch der Grenzwert der Wärmeabgabe auf Grund der Zurückdrängung der Wasserdissoziation erreicht. Er entspricht der Neutralisationswärme von ${}^1/_2$ Mol H_2O, das sind 6·8 kcal. Bei einer Ausgangskonzentration von 1 mol. ist die geringe Zunahme der Dissoziation des Wassers der Ausgangslösung beim Verdünnen zu vernachlässigen. Rechnet man aber den intermediären Betrag für eine zehnfache Verdünnung einer beliebigen $1/v$ molaren Ausgangskonzentration aus, dann ist neben der Zurückdrängung der Dissoziation des Verdünnungs-

wassers die Zunahme der Dissoziation des Wassers in der Ausgangslösung nicht mehr zu vernachlässigen. Für die x Mole H_2O, die sich bei der Verdünnung auf das zehnfache bilden, gilt:

$$x = v \cdot 9 \cdot 10^{-7} + {}^1/_2 \sqrt{1 + 4v^2 \cdot 10^{-14}} - {}^1/_2 \sqrt{1 + 4v^2 \cdot 10^{-12}}.$$

Die Ergebnisse der integralen und intermediären Berechnungsart sind gleich und in Fig. 2, Kurve I, dargestellt. In den Verdünnungswärmen ist, wie diese Figur zeigt, noch bei Anfangskonzentrationen

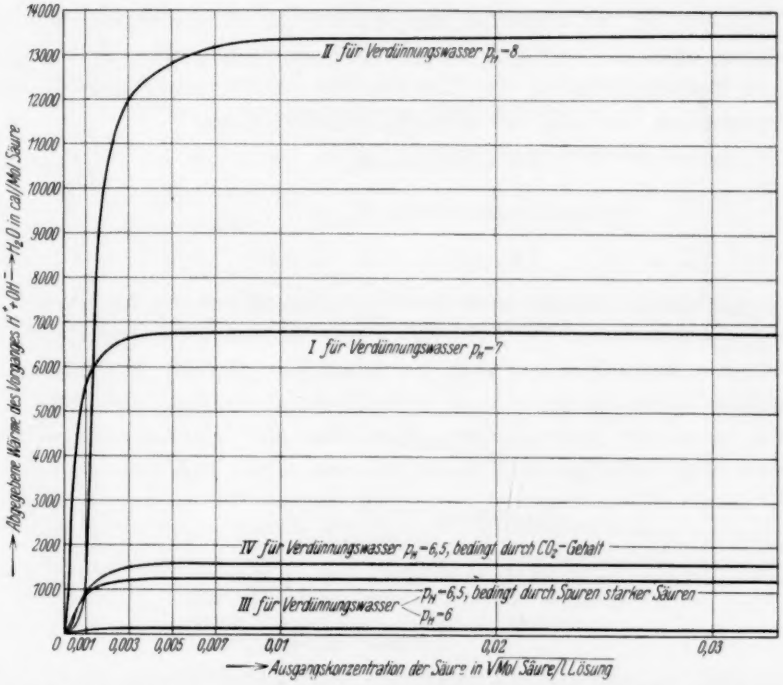

Fig. 2. Wärmewirkungen durch Dissoziationsverminderung des Verdünnungswassers von verschiedenem p_H beim Verdünnen starker Säuren verschiedener Ausgangskonzentrationen bis $c = 0$.

unterhalb 0·001 mol. eine zusätzliche Wärmeabgabe von fast 7 kcal vorhanden. Die bisher übliche Extrapolation der V_m-Kurven bis zum Konzentrations-Nullpunkt wird dadurch wesentlich verändert, sofern man nicht nur den „interionischen" Anteil, sondern die in einem Idealversuch (bis $m = 0$) erhältliche Kurve für V_m haben will.

Für die Verdünnung von starken Basen mit Wasser gilt das entsprechende, wenn man H^+- und OH^--Ionen in ihren Rollen vertauscht.

c) Dissoziationsvorgänge infolge der Hydrolyse von Salzen.

Als weiterer Vorgang, bei dem die Ionen des Wassers an einer zusätzlichen Wärmewirkung teilnehmen, sei die Hydrolyse betrachtet. Je nachdem, ob es sich um ein Salz einer schwachen Base und starken Säure oder umgekehrt handelt, besteht der Vorgang der Hydrolyse bekanntlich in einem gewissen Dissoziieren von H_2O zu H^+- und OH^--Ionen und in der Vereinigung von OH^- oder H^+ mit dem Kation bzw. Anion zu einem undissoziierten Basen- bzw. Säuremolekül.

Auch hier sei zunächst mit Wasser $p_H = 7$ gerechnet. Für die Lösung eines 1-1-wertigen Salzes einer schwachen Base $MeOH$ gilt, ohne Berücksichtigung der hier nur bis zu 1% der Wärmewirkung betragenden Wirkung der Aktivitätskoeffizienten:

$$\text{Ionenprodukt } K_W = [H^+] \cdot [OH^-], \tag{2a}$$

$$\text{Hydrolysenkonstante } K_H = \frac{[MeOH] \cdot [H^+]}{[Me^+]}, \tag{2b}$$

$$[MeOH] + [OH^-] = [H^+]. \tag{2c}$$

Gleichung (2c) gilt unter Berücksichtigung der vor der Hydrolyse vorhandenen Ionen ($[H^+] = [OH^-]$) und der durch die Hydrolyse eintretenden Veränderungen $\Delta[H^+] = \Delta[OH^-] + [MeOH]$. Bei Salzen mit starker Hydrolyse muss noch berücksichtigt werden, dass $[Me^+]$ in (2b) nicht der Bruttokonzentration von Me^+ gleichgesetzt werden kann. Für beliebige Salzkonzentrationen ergibt sich daraus:

$$[MeOH] = \frac{[Me^+] \cdot K_H}{\sqrt{[Me^+] \cdot K_H + K_W}}, \tag{3a}$$

$$[H^+] = \sqrt{[Me^+] \cdot K_H + K_W}, \tag{3b}$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{\sqrt{[Me^+] \cdot K_H + K_W}}. \tag{3c}$$

Beim Verdünnen wird der Hydrolysegrad $\frac{[MeOH]}{[Me^+]}$ nach (3a) stärker und erreicht einen Grenzwert $\frac{K_H}{\sqrt{K_W}}$.

Die Werte der zu den Wärmewirkungen beim Verdünnen hydrolysierender NH_4Cl-Lösungen beitragenden Vorgänge sind:

1. $\boxed{H_2O \rightarrow H^+ + OH^-}$ [1]; $\mathfrak{W} = -13{\cdot}6$ kcal.

2. $\boxed{H_2O;\ NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH}$; $\mathfrak{W} \approx 1$ kcal [2].

[1] Bezüglich der Schreibweise der Phasen siehe Z. Elektrochem. 40 (1934) 655.
[2] Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hauptbd. S. 1578.

Unter Zuhilfenahme des Wertes: $K_W = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$ für NH_4Cl[1]) lässt sich nun der durch obige Vorgänge bedingte Anteil an den integralen Verdünnungswärmen für verschiedene Anfangskonzentrationen bis zur unendlichen Verdünnung angeben. Hierzu berechnet man, wie gross die absoluten Mengen von H^+ und NH_4OH vor und nach dem Vermischen der NH_4Cl-Lösung + Verdünnungswasser sind. Die von diesen Differenzen abhängigen Teilwärmen sind in Fig. 3,

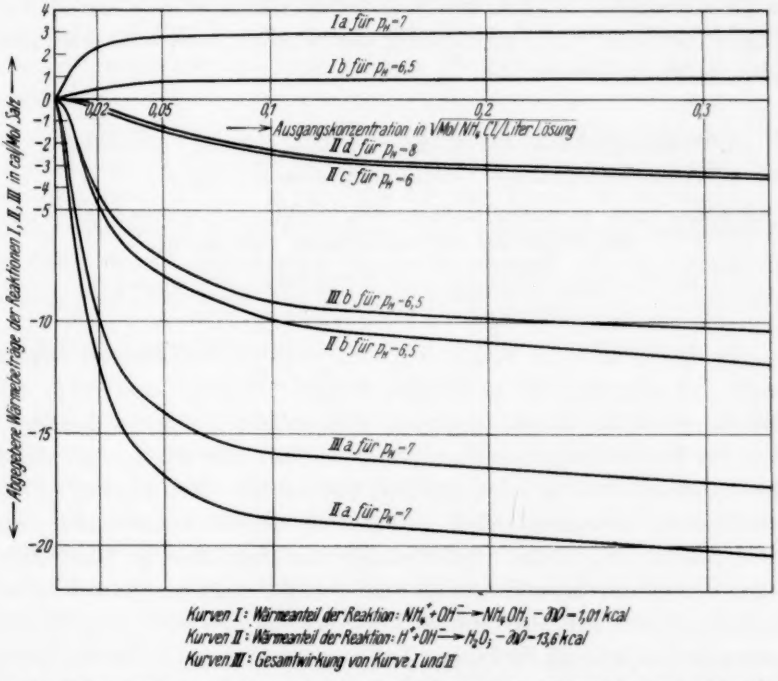

Fig. 3. Wärmeanteile, bedingt durch Veränderung der Hydrolyse von wässerigen NH_4Cl-Lösungen verschiedener Ausgangskonzentration beim Verdünnen mit H_2O von verschiedenem p_H.

Kurven Ia, IIa und IIIa zusammengestellt. Man sieht, dass die negativen Wärmetönungen des Dissoziationsvorganges des Wassers die positiven des Assoziationsvorganges der schwachen Base stark überwiegen, so dass letztere sogar in erster Näherung zu vernachlässigen sind. Der gesamte Hydrolyseeffekt ist zwar, wie man sieht, im Vergleich mit der unter (1b) behandelten Wirkung von Säuren

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1172.

gering, tritt jedoch in der Hauptsache schon im Konzentrationsbereich zwischen 0·1 und 0·001 mol. in Erscheinung, der noch im Bereiche der Messung liegt. Auf die praktische Bedeutung wird in Abschnitt 3 eingegangen.

Bei der Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren sind die Verhältnisse ähnlich, nur dass statt Me^+ stets das Säureanion, statt $MeOH$ die undissoziierte Säure und statt OH^- das H^+-Ion zu setzen ist. Bei Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen sind obige Berechnungen für beide Fälle gleichzeitig anzuwenden, was aber hier nicht weiter erörtert werden soll.

2. Wärmeeinflüsse durch experimentell schwer vermeidbare Abweichungen des Verdünnungswassers von $p_H = 7$.

a) Einflüsse eines geringen Gehalts des Verdünnungswassers an Säuren und Basen bei der Verdünnung von Säuren.

α) Verunreinigung des Verdünnungswassers mit starken Säuren oder Basen.

Es erhebt sich die Frage, wie weit sich die berechneten Effekte durch das Experiment bestätigen lassen. Hierbei sind zwei einschränkende Tatsachen zu beachten. Erstens lassen sich die Messungen selbst bei Verwendung von empfindlichen Kalorimetern mangels Messgenauigkeit nicht über eine gewisse Grenze der Verdünnung hinaus durchführen. Zweitens wird gewöhnlich Verdünnungswasser verwendet, dessen p_H infolge restlichen Elektrolytgehalts von 7 abweicht. Wegen der ersten Einschränkung scheidet die experimentelle Prüfung der Dissoziationsvorgänge durch Veränderung des Aktivitäts-Koeffizienten des Wassers im Sinne von Teil 1a praktisch aus. Für die Dissoziationsveränderungen, die bei der Verdünnung von Säuren oder Basen verursacht werden, sind die Rechnungen zu erweitern auf den Fall, dass das p_H des Verdünnungswassers $\neq 7$ ist. Es wurden nun die obigen Berechnungen für den Fall: $p_H = 6$ und $= 6{\cdot}5$ durchgeführt und auch auf $p_H = 8$ ausgedehnt; im letzten Fall kann man einfach von einer Neutralisation der Säure durch das alkalische Verdünnungswasser sprechen. Die allgemeinere, der früheren Gleichung (1a) entsprechende Formel lautet $(B+y-x)\cdot(C-x)=m^2$, wobei B und C die verschiedenen Anfangskonzentrationen von H^+- und OH^--Ionen im Verdünnungswasser bedeuten. Die Auflösung nach x ergibt:

$$x = {}^1/_2\left(y + B + C \overline{(+)} \sqrt{(y + B - C)^2 + 4\,m^2}\right). \qquad (4)$$

Auch hier gilt nur das Minuszeichen der Wurzel. Diese integralen Wärmeanteile für unendliche Verdünnung von 1 Mol 1-1-wertiger Säure wurden für verschiedene Ausgangskonzentrationen und für die p_H-Werte 6, 6·5 und 8 des Verdünnungswassers ausgerechnet und in Fig. 2, Kurven II und III, zusammengestellt.

Man sieht, dass bei $p_H = 8$ nahezu für das gesamte zu verdünnende 1 Mol Säure die Neutralisationswärme als Grenzwert in Erscheinung tritt. Im Falle des Verdünnungswassers mit $p_H = 6$ sind die Wärmewirkungen auf den 50. Teil des Wertes für $p_H = 7$ gesunken und treten daher im experimentell zugänglichen Bereich praktisch nicht mehr hervor.

Die Berechnung für $p_H = 6{\cdot}5$ wurde deshalb durchgeführt, weil Versuche mit Indikatoren gezeigt haben, dass gewöhnliches und zweimal destilliertes Wasser je nach der Art und Dauer der Aufbewahrung ein p_H zwischen 6·3 und 6·7 zeigen. Die Kalorienwerte erreichen für den sich daraus ergebenden Durchschnittswert $p_H = 6{\cdot}5$ etwa den fünften Teil derjenigen mit reinem Wasser $p_H = 7$.

β) Verunreinigung des Verdünnungswassers mit schwachen Säuren, wie CO_2.

Bei den eben erwähnten Berechnungen wurde angenommen, dass das p_H des Verdünnungswassers durch Spuren starker Säuren oder Basen verändert ist. Nun ist wahrscheinlich für eine schwach saure Reaktion des Verdünnungswassers hauptsächlich die aus der Luft aufgenommene Kohlensäure verantwortlich. Dann wird sich aber beim Verdünnen der Lösung einer starken Säure ausser der Zurückdrängung der Dissoziation des Wassers noch eine Veränderung der Dissoziation der Kohlensäure selbst kalorisch bemerkbar machen. Nach einer Überschlagsrechnung braucht von den beiden möglichen Vorgängen:

$$\boxed{H_2O;\ H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3} \qquad \boxed{H_2O;\ H^+ + CO^{2-} \rightarrow HCO_3^-}$$

nur der erste berücksichtigt zu werden, der mit einer Wärmeabgabe von 2 kcal $\pm$ ½ kcal pro Mol verbunden ist[1]). Eine etwaige, praktisch bisher nicht nachgewiesene Bildung von „gelöstem“ CO_2 nach:

$$\boxed{H_2O;\ H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2}$$

wäre hierbei schon mit einbegriffen. Die Ausgangsbeziehungen für beliebige, mit CO_2-haltigem Wasser verdünnte Lösungen starker Säuren sind:

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hauptbd. S. 1577.

$$K_W = [H^+]\cdot[OH^-], \tag{5a}$$

$$K_{\mathfrak{K}}{}^{1}) = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}. \tag{5b}$$

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + [A^-]. \tag{5c}$$

$[A^-]$ bedeutet die Konzentration des Anions der starken Säure. Die Konzentration des undissoziierten H_2CO_3 (einschliesslich des etwaigen Anteils an nur „gelöstem" CO_2) bleibt beim Verdünnen wegen der Schwäche der Kohlensäure mit grosser Annäherung konstant. Die in ähnlicher Weise wie bei der Hydrolyse von NH_4Cl berechneten Kalorienzahlen wurden in Fig. 2, Kurve IV, eingetragen. Diese Kurve liegt zwischen den Kurven mit $p_H = 6{\cdot}5$ und $p_H = 7$ und hat bei Konzentrationen um $c = 0{\cdot}00001$ m eine stärkere Neigung als die Kurve für ein durch starke Säuren verursachtes $p_H = 6{\cdot}5$.

Bei Messungen mit dem empfindlichen, oft benutzten Kalorimeter müssten diese den experimentellen Bedingungen wohl am besten entsprechenden Dissoziationseffekte als Unterschied zwischen Verdünnungsversuchen mit absichtlich schwach angesäuertem Verdünnungswasser und andererseits mit möglichst neutralem Verdünnungswasser beobachtbar sein. Tatsächlich tritt jedoch im Experiment, wie im Gang befindliche Versuche gezeigt haben, bei hohen Verdünnungen noch ein anderer, noch grösserer positiver Wärmebetrag neben diesen Dissoziationseffekten auf, der noch nicht ganz aufgeklärt ist und vielleicht als H^+-Ionenadsorption durch die Gefässwände gedeutet werden kann.

b) Einflüsse eines geringen Gehalts des Verdünnungswassers an Säuren und Basen bei der Verdünnung von hydrolysierenden Salzen wie NH_4Cl.

α) Verunreinigung des Verdünnungswassers durch starke Säuren oder Basen.

In ähnlicher Weise wurde auch die Berechnung der durch Änderungen der Hydrolyse bedingten Wärmeeinflüsse auf den Fall Verdünnungswasser $p_H \neq 7$ ausgedehnt. Es bestehen für beliebig verdünnte NH_4Cl-Lösungen, dessen Verdünnungswasser durch Reste starker einwertiger Säuren[2]) (Anion A^-) verunreinigt ist, folgende Gleichungen:

$$K_W = [H^+]\cdot[OH^-], \tag{6a}$$

$$K_H = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]}, \tag{6b}$$

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hauptbd. S. 1120, Ergänzungsbd. I, S. 648. [2]) Bei Verunreinigungen durch starke Basen tritt an Stelle von $[A^-]$ die Konzentration $-K^+$ des Kations.

$$[NH_4OH] + [NH_4^+] = [Cl^-], \tag{6c}$$

$$[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [A^-]. \tag{6d}$$

Aufgelöst nach (H) erhält man:

$$\left.\begin{aligned}[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot (K_H - [A^-]) + [H^+] \cdot (-K_W - K_H \cdot [A^-] - K_H[Cl^-]) \\ - K_W \cdot K_H = 0.\end{aligned}\right\} \tag{6e}$$

Die Ergebnisse für $p_H = 6{\cdot}5$, 6 und 8 für den Dissoziationsvorgang des Wassers sind in Fig. 3, Kurven Ib, IIb, IIc, IId, IIIb, zusammengestellt. Wie zu erwarten, sind die Hydrolysewirkungen bei saurem Verdünnungswasser kleiner. In demselben Verhältnis wird auch die NH_4OH-Bildung kleiner (in der Figur nicht gezeichnet). Auch für den praktisch nicht so bedeutsamen Fall $p_H > 7$ wird der Dissoziationsvorgang des Wassers geringer, dagegen tritt hier die NH_4OH-Bildung stärker in Erscheinung.

β) Verunreinigung des Verdünnungswassers durch schwache Säuren, wie CO_2.

Auch bei der Hydrolyse treten Verwicklungen auf, wenn eine saure Reaktion des Verdünnungswassers durch Kohlensäure erzeugt wird. Auch hier spielen die Wärmewirkungen des Vorganges:

$$\boxed{\underline{H_2O;\ H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3}},$$

der durch Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration beim Verdünnen bedingt ist, in Konzentrationsgebieten, die dem Experiment zugänglich sind, nur eine geringe Rolle. Mit dem eben angegebenen Vorgang ist aber zur Erhaltung des Gleichgewichtes eine weitere Dissoziation des Wassers verknüpft, wobei die mit entstehenden OH^--Ionen von den NH_4^+-Ionen abgefangen werden. Die Bildung von H_2CO_3 liefert Wärme, die zusätzliche Dissoziation von Wasser verbraucht Wärme. Die negative Wirkung wird wegen der viel grösseren Dissoziationsenergie des H_2O überwiegen. Die Gesamtkurve für die zusätzlichen Verdünnungseffekte mit CO_2haltigem Wasser, $p_H = 6{\cdot}5$, wird deshalb etwas nach negativen Werten verschoben und damit zwischen den Kurven für $p_H = 6{\cdot}5$ und 7 zu liegen kommen.

3. Bedeutung vorstehend beschriebener Wärmeeffekte für die Aufstellung von V_m-Kurven.

Die erwähnten Wärmeeinflüsse auf die gemessenen Kurven sind zunächst dann von Bedeutung, wenn und insoweit sie in dem experimentell zugänglichen Konzentrationsgebiet liegen. Will man die von

den berechenbaren Zusätzen unbeeinflussten Kurventeile haben, dann sind die ersteren von den Messwerten abzuziehen.

Noch wichtiger ist die Frage nach der Extrapolation bis zur Konzentration Null zwecks Gewinnung wirklicher V_m-Werte. Selbst bei bestehender $\sqrt{m}$-Proportionalität im Messbereich ist aber eine $\sqrt{m}$-lineare Extrapolation, wie es stets geschehen ist, nur insofern richtig, als damit der Verlauf der für die $\sqrt{m}$-Proportionalität wahrscheinlich massgebenden interionischen Einflüsse bis $m = 0$ gegeben sein dürfte. Will man aber statt dieser so definierten Grössen solche Kurven haben, die der einfachen strengen Definition entsprechen, nach der die Verdünnung unter einfachen Versuchsbedingungen wirklich bis $m = 0$ durchgeführt gedacht werden muss, so müssen alle berechenbaren, in sehr grosser (unendlicher) Verdünnung sicher auftretenden Zusatzeinflüsse bei der Extrapolation genau einbezogen werden. Das würde bei Salzen, nach den Ausführungen in Teil 1a, zur Folge haben, dass diese V_m-Kurve von $m = 0$ aus zunächst nach negativen Werten verlaufen und erst bei einem Mininum von $-2{\cdot}2$ cal wieder nach der positiven Seite umbiegen würde. Besonders stark wäre die Korrektur der V_m-Kurven von starken Säuren und Basen. Und doch würde eine Entscheidung für diese Art von Extrapolation noch den Mangel gewisser Unsicherheiten aufweisen, die mit jeder Extrapolation verbunden sind. Da man zunächst noch nicht angeben kann, in welcher Richtung diese etwaigen weiteren Unsicherheiten liegen, so kann man ohne experimentelle Prüfung keine Gewissheit über die richtige Extrapolation und damit über die Richtigkeit der absoluten V_m-Werte haben. Daher erscheint unter den gegebenen Umständen, wo man sich vor allem über die experimentellen Unterlagen für Aussagen über interionisch bedingte Wärmeeinflüsse unterrichten will, der bisher gewählte Weg bei der Aufstellung der V_m-Kurven der geeignetste zu sein, wonach $\sqrt{m}$-proportional verlaufende experimentelle Kurvenäste mit dieser Neigung bis $m = 0$ extrapoliert werden. Nur muss man unter Umständen schon in diesem Messbereich liegende zusätzliche eventuelle Einflüsse in Abzug bringen und sich jederzeit klar sein, wie diese V_m-Kurven mit Rücksicht auf eventuell bei noch grösseren Verdünnungen zu erwartende Einflüsse gemeint sind.

Ein deutliches Beispiel für die Vorteile der Beachtung von schon im Messbereich liegenden Zusatzeinflüssen bietet die Korrektur der durch Hydrolyse überlagerten NH_4Cl-Kurve. In der früher veröffentlichten[1])

[1]) Streeck, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 110, Fig. 1.

Figur war klar erkennbar, dass dieses Salz aus der Reihe der substituierten Ammoniumchloride bezüglich der Anfangsneigung herausfiel. Nun beträgt aber, nach S. 400/401, unter der wahrscheinlichen Annahme eines durch CO_2-Gehalt bedingten p_H-Wertes $= 6{\cdot}5$ des Verdünnungswassers der durch Veränderung der Hydrolyse bedingte Wärmebetrag oberhalb $0{\cdot}0001$ mol. bereits so viel, dass die experimentelle Neigung dadurch beeinflusst sein muss. Bringt man aber die aus Fig. 3 entnehmbaren Hydrolysenanteile in Abzug, dann

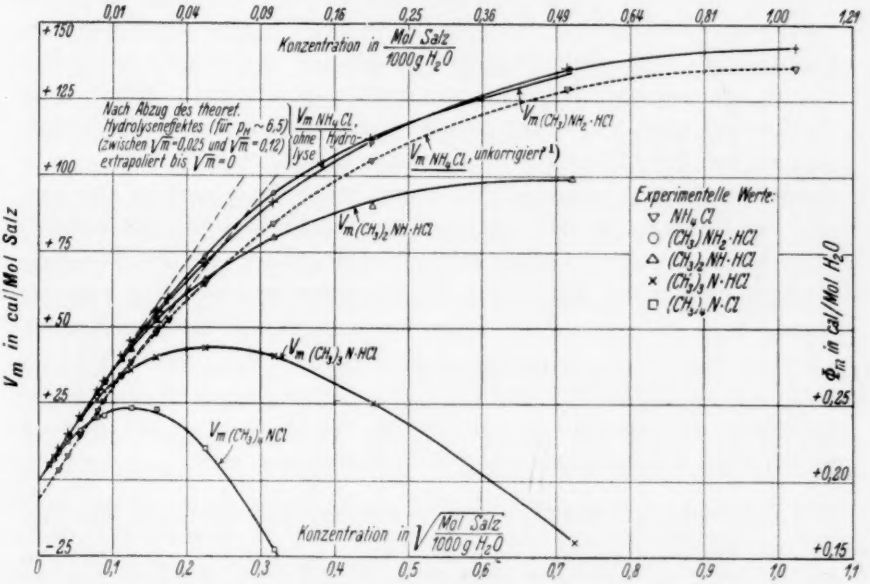

Fig. 4. Integrale Verdünnungswärmen von 5 Salzen in Wasser bei 25° mit korrigierter NH_4Cl-Kurve.

ergibt sich einerseits, wie Fig. 4 zeigt, für die V_{NH_4Cl}-Kurve praktisch die gleiche Anfangsneigung wie für die anderen, hydrolytisch viel weniger gespaltenen Ammoniumsalze[2]). Ferner fällt die zwecks Einmündung in den Koordinaten-Nullpunkt um 7 cal nach positiven Werten verschobene neue V_{NH_4Cl}-Kurve innerhalb der Fehlergrenzen

[1]) Die Kurve $V_{m\,NH_4Cl}$, unkorrigiert wurde mit Ausnahme des mit neuer steilerer Anfangsneigung gezeichneten Anfangsstückes gewonnen durch Extrapolation der Messwerte in geringer Konzentration mit der nicht gezeichneten geringeren Anfangsneigung bis zum ursprünglichen gemeinsamen Nullpunkt.
[2]) Siehe Bredig, G., Z. physik. Chem. **13** (1894) 289.

mit der $V_{NH_3CH_3Cl}$-Kurve zusammen, also auch in dieser Hinsicht nicht mehr aus der ganzen Kurvenschar, die so als praktisch frei von Hydrolyseeinflüssen anzusehen ist, heraus.

Es erhebt sich die Frage, wie gross diese Hydrolyseanteile etwa in den Verdünnungswärmen der früher schon gemessenen Salze wie Erdalkalichloride, *Cu*-, *Zn*- und $CdSO_4$[1]) sind, die zum Teil auch eine gewisse Hydrolyse erleiden. Zwar erlaubt die Unvollständigkeit der Daten über Hydrolysengrad und über die hier hereinspielenden thermochemischen Eigenschaften dieser Salze nicht, genauere Berechnungen anzustellen. Wahrscheinlich dürften aber die Hydrolyseeinflüsse bei den Erdalkalisalzen[2]), absolut gerechnet, wesentlich kleiner sein als beim NH_4Cl. Da gleichzeitig die durch interionische Kräfte bedingten Verdünnungswärmen der Erdalkalisalze viel grösser sind als bei NH_4Cl, lässt sich, wie es der Gesamtverlauf dieser experimentellen Kurven bestätigt, hier erst recht kein erwähnenswerter relativer Einfluss erwarten. Bei *Cu*-, *Cd*- und $ZnSO_4$ ist die Hydrolyse[3]) zwar teilweise etwas stärker; auch hier sind aber die Verdünnungswärmen infolge der Zweiwertigkeit der Ionen wesentlich grösser als beim NH_4Cl. Offenbar daher zeigen auch die experimentellen Kurven keine Anormalitäten, wenn man nicht annehmen will, dass die Bildung von $Cu/(OH)_2$, $Cd/(OH)_2$ und $Zn/(OH)_2$ mit so grosser Wärmeabgabe verbunden ist, dass hierdurch der infolge der Dissoziation des Wassers entstehende Wärmeverbrauch gerade aufgehoben wird.

4. Wärmewirkungen durch Polymerisationsveränderungen des Wassers.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf eine andere Art von möglichen Wärmeeinflüssen auf die Verdünnungswärme wässeriger Lösungen hingewiesen, die auch auf reine Wasservorgänge zurückgehen. Man nimmt bekanntlich an, dass Wasser nicht nur aus einfachen Molekeln besteht, sondern dass man mindestens zwei Arten, das einfache Molekül und wenigstens ein polymeres Molekül $(H_2O)_x$ annehmen muss. Letzteres ist namentlich im Eise vorhanden und wurde deshalb von Tammann Eismolekel genannt. Zwischen beiden Arten soll das Gleichgewicht gelten: $(H_2O)_x \rightleftarrows x(H_2O)$. Verschiebung nach der rechten Seite wird durch Temperaturerhöhung und durch Druck begünstigt, da damit Wärmeverbrauch verbunden ist und den einfachen Molekeln

[1]) Lange, E., Monheim, J. und Robinson, A. L., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4733. [2]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hauptbd. S. 1166, 1167, 1174. [3]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hauptbd. S. 1168, 1167, 1174.

eine grössere Dichte zugeschrieben wird. Eine ähnliche Verringerung der Polymerisation kann auch, wie TAMMANN[1]) wahrscheinlich gemacht hat, durch Lösen von Elektrolyten erzeugt werden, womit die beobachtbare starke Elektrostriktion erklärbar wird. Diese Depolymerisation haben SUHRMANN und BREYER[2]) an Hand des Ultrarot-Spektrums des Wassers verfolgt und versucht, daraus den relativen Depolymerisationsgrad desselben in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Salze zu berechnen. So soll in einem Liter einer 1 mol. *KCl*-Lösung die Zahl der Eismolekeln um etwa $^1/_{10}$ geringer sein als in der entsprechenden Menge reinen Wassers, und dieser Bruchteil soll sich in erster Annäherung linear mit der Salzkonzentration verändern[3]). Unter Hinzunahme von absoluten Bestimmungen nach TAMMANN[4]), SUTHERLAND[5]) und REDLICH[6]) u. a. ergibt sich bei der Auflösung von *KCl* in Wasser zu einer 1 mol. Lösung eine Änderung der Eismolekelanzahl von 21 % auf 19 % der Gesamtwassermenge. Wenn man das sechsfach polymerisierte Molekül als das wahrscheinlichste ansieht, berechnet sich für den Vorgang $(H_2O)_6 \rightarrow 6\,H_2O$ aus der Temperaturabhängigkeit der Konzentration der einfachen und polymeren Molekeln eine Depolymerisationswärme von 6 kcal $\pm$ 3 kcal. Da annähernde Proportionalität des Depolymerisationseffektes mit der Salzkonzentration besteht, ist die Anzahl der depolymerisierten H_2O-Molekeln, bezogen auf eine gegebene Anzahl von Ionen des Salzes, unabhängig von der Verdünnung. Dies wäre wohl so zu deuten, dass diese depolymerisierten Molekeln sich, unabhängig von der Menge des Überschusswassers, in der Hydrathülle der Ionen befinden. Unter diesen Voraussetzungen würden sich beim Verdünnungsvorgang keine Wärmewirkungen durch Depolymerisation zeigen.

Nun kann man bei genauerer Betrachtung der genannten Kurven und Heranziehung anderer Tatsachen, wie Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl[7]) und Ergebnisse von kryoskopischen Untersuchungen[8]) auf eine Abnahme der Hydrathülle mit steigender Elektrolytkonzentration schliessen. Falls demnach der Depolymeri-

---

[1]) TAMMANN, G., Z. anorg. allg. Chem. **158** (1926) 1. [2]) SUHRMANN, F. und BREYER, F., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17. [3]) SUHRMANN und BREYER, siehe Fig. S. 35. [4]) TAMMANN, G., loc. cit. [5]) SUTHERLAND, W., Philos. Mag. V, **50** (1900) 460. [6]) REDLICH, O., S.-B. Akad. Wiss. Wien **138** Suppl. (1929) 874. [7]) BABOROVSKY, J. und VIKTORIN, O., Chem. Listy Vèdu Prùmysl **28** (1934) 2. [8]) BOURION, F., ROUER, E., C. R. Acad. Sci. Paris **197** (1933) 52; **198** (1934) 175; **198** (1934) 742; **198** (1934) 1156. HUN, O., C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 740.

sationsgrad einer bestimmten Wassermenge langsamer als proportional mit der Konzentration des Elektrolyten anwächst, ergibt sich, dass beim Verdünnen der Lösung die absolute Anzahl der durch eine bestimmte Menge des Elektrolyten depolymerisierten Wassermolekeln grösser wird. Unter Benutzung der genannten Kurven lässt sich so für den Übergang einer 0·1 mol. Alkalichloridlösung zu 0·001 mol. ein Wärmeeffekt in der Grössenordnung von -25 cal berechnen. Vielleicht könnte man auch hiermit einen Teil des starken Abbiegens mancher Verdünnungswärmekurven nach negativeren Werten bei steigender Salzkonzentration erklären.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Justus Liebig-Gesellschaft und dem Universitäts-Bund Erlangen für die gewährte Unterstützung dieser Arbeit.

Erlangen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1934.

Über Korrosionserscheinungen.

18. Mitteilung[1]):

Die Lokalisation der hemmenden Wirkung oberflächenaktiver Stoffe bei der Auflösung von Metallen in Säuren.

Von

A. Thiel und C. Kayser.

(Eingegangen am 13. 8. 34.)

Durch Versuche an „zerlegten Lokalelementen" wird nachgewiesen, dass durch die Adsorption von Fremdstoffen im wesentlichen nur die Gasentwicklung an den in Säuren selbstlöslichen Metallen, dagegen nur in untergeordnetem Umfange der eigentliche Lösungsvorgang des Metalls beeinflusst wird (im Gegensatze zu den Ergebnissen einer früheren Arbeit von M. Schunkert).

Dass die unter Wasserstoffentwicklung erfolgende Auflösung von Metallen in Säuren durch zahlreiche Fremdstoffe beeinflusst, insbesondere durch oberflächenaktive Zusätze verlangsamt wird, ist eine von vielen Seiten beobachtete und oft erörterte Tatsache. Auch andere mit Gasentwicklung verbundene Reaktionen, wie die Auflösung von Carbonaten in Säuren, ferner die Gasentwicklung bei der Elektrolyse, werden durch Fremdstoffe in entsprechendem Sinne modifiziert. Der Eine von uns konnte schon vor 25 Jahren einige Beiträge zur Kenntnis dieser Phänomene liefern[2]).

Bis in die jüngste Zeit aber ist die Frage unbeantwortet geblieben, ob bei derartigen Reaktionen der Teilprozess der Auflösung der festen Substanz oder der Teilprozess der Gasentwicklung die in Betracht kommende Veränderung erfährt. Das bedeutet bei dem Phänomen der Metallauflösung, ob die Wirkung der Fremdstoffe an den sich lösenden aktiven Stellen des Metalls oder an den Zentren der Gasentwicklung, gebildet durch die edleren Verunreinigungen, lokalisiert ist.

---

[1]) 17. Mitteilung: Thiel, A., Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 103.

[2]) Thiel, A., Münsterische S.-B. **1909**, II, 79.

Zur Beantwortung dieser Frage lieferte kürzlich einen Beitrag M. SCHUNKERT[1]). Die Verfasserin untersuchte die Gasentwicklung unedler Metalle in leitender Verbindung mit edlen Metallen von geringer Wasserstoff-Überspannung und fand, dass der Zusatz von Kolloiden und gewissen Farbstoffen[2]) zur Säure nur dann (und zwar sehr stark) hemmte, wenn die Zusätze zu dem sich lösenden Metall gebracht wurden, nicht aber, wenn das Hilfsmetall mit ihnen in Berührung kam. Die Verfasserin schliesst daraus, dass nur der Prozess der Metallauflösung, nicht aber die Blasenbildung durch Adsorption der Fremdstoffe gehemmt wird.

Uns schienen nun die Versuche von SCHUNKERT wenig beweiskräftig. Es fehlen nähere Angaben über den Zustand der Hilfselektrode (wir nehmen als sicher an, dass die Platinelektrode platiniert war); auch ist über die Ergebnisse mit anderen Elektroden (Palladium, Kohle) nicht zahlenmässig berichtet. Das alles ist aber, wie sir sehen werden, von grosser Bedeutung. Vor allen Dingen gibt die Beobachtung, dass die sich lösende Metallelektrode gegen die benutzten Fremdstoffe empfindlich ist, noch keine Antwort auf die Frage, ob die Auflösung des Metalls oder die selbsttätige Gasentwicklung an ihm Gegenstand der Beeinflussung ist. SCHUNKERT schliesst aus der Unempfindlichkeit ihrer Platinelektroden gegen Zusätze, dass nur die Auflösung des Metalls beeinflusst wird, die Blasenbildung am Metall dagegen ebenso ungestört bleibt, wie diejenige am Platin. Dieser Schluss ist nicht bindend und, wie unsere nachstehenden Versuchsergebnisse zeigen, sogar falsch.

Um zu einer klaren Beantwortung der Frage nach der Lokalisation des Fremdstoffeinflusses zu gelangen, haben wir zunächst Versuche angestellt, bei denen eine scharfe Trennung von Metallauflösung und Wasserstoffentwicklung vorhanden war. Zu diesem Zwecke haben wir „zerlegte Lokalelemente" aus dem sich

[1]) SCHUNKERT, M., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 19.

[2]) Die Verfasserin nennt die von ihr benutzten Farbstoffe Methylenblau und Methylviolett „hochmolekulare Elektrolyte". Diese Bezeichnung ist nicht gerechtfertigt. Die Molekulargewichte dieser Farbstoffe, die beide Chloride sind und echte Lösungen geben, sind 319 und 407. Mit demselben Rechte könnte man Salze wie K_2PtCl_6 (M.G. = 486) „hochmolekular" nennen. Die Verfasserin hat wohl in Unkenntnis der recht einfachen chemischen Zusammensetzung die genannten Farbstoffe für hochpolymer gehalten.

nicht selbsttätig in Säuren lösenden Cadmium in Kombination mit verschiedenen Hilfselektroden untersucht. (Versuchsreihen 1 bis 3.) Sodann haben wir auch das selbsttätig in Säure lösliche Zink benutzt, aber in solcher Anordnung, dass der Vorgang der Metallauflösung und derjenige der Gasentwicklung einzeln beurteilt werden konnten, d. h. ebenfalls in der Form des „zerlegten Lokalelements" (Versuchsreihe 4).

Die Versuchsapparatur bestand aus zwei oben mit Gummistopfen verschlossenen, unten mit Hähnen versehenen Glasgefässen von je reichlich 400 cm^3 Inhalt, die durch weite, seitlich angebrachte Schliffstutzen miteinander in Verbindung gebracht werden konnten. In diese Verbindung wurde als trennende Membran eine Dialysierhülse eingeklemmt. Der elektrolytische Widerstand zwischen den Elektroden, von denen die Lösungselektrode in dem einen, die Hilfselektrode in dem andern Gefäss untergebracht wurde, war bei dieser Anordnung nur gering. Die in den beiden Gefässen entwickelten Wasserstoffmengen konnten einzeln oder gemeinsam einer Gasbürette zugeführt werden. Der zwischen Lösungselektrode und Hilfselektrode bei möglichst widerstandsloser äusserer Verbindung fliessende elektrische Strom (Kombinationsstrom) wurde an einem Milliamperemeter abgelesen. Eine Zuflussvorrichtung gestattete, jedes der Gefässe mit reiner Säure oder mit Säure-Zusatz-Gemisch zu beschicken und den Inhalt zu beliebiger Zeit rasch zu wechseln. Beide Gefässe wurden durch Einleiten (Durchleiten) von Wasserstoff möglichst weitgehend luftfrei gemacht. Die Lösungselektrode bestand aus einer Metallscheibe von 20 mm Durchmesser, die aus massiven Zylindern von im Vakuum umgeschmolzenem Metall geschnitten und abgedreht war (nur die Eisenelektroden bestanden aus Blech). Sie steckten, eingekittet, in Glashaltern und waren der Säure nur einseitig zugänglich[1]). Die Oberfläche wurde vor dem Versuche abgeschmirgelt. Die Hilfselektroden waren Bleche von 20 × 15 mm Grösse mit beiderseitiger Wirkung.

Die Versuchstemperatur lag bei 21° bis 22° C und wurde nicht besonders geregelt (Zimmertemperatur).

Wir geben nun fortlaufend unsere Versuchsergebnisse in Tabellenform wieder.

[1]) Näheres darüber bei Thiel, A. und Eckell, J., Korrosion und Metallschutz 4 (1928) 125.

1. Reihe.

Cadmium[1]) in Kombination mit platiniertem Platin[2]). Säure: 2 norm. Schwefelsäure.

a) Zusätze nur auf der Platinseite.

Tabelle 1. Zusatz: Gelatine (26·8 g im Liter)[3]).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)	
Schwefelsäure ohne Zusatz.		
0	169	
5	167	
45	167	
50	166	
Neue Schwefelsäure auf der Platinseite.		
52	166	
55	166	
65	166	
Schwefelsäure mit Gelatine auf der Platinseite.		
67	167	Gasentwicklung unter Schäumen
70	167	
80	167	
95	166	

Tabelle 2. Zusatz: Gummi arabicum (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)	
Schwefelsäure ohne Zusatz.		
0	162	
25	162	
35	161	
Frische Schwefelsäure auf der Platinseite.		
37	163	
38	161	
45	161	
Schwefelsäure mit Gummi arabicum auf der Platinseite.		
47	163	starkes Schäumen
50	163	
60	164	
80	164	
120	164	

[1]) Bei allen Versuchen mit Cadmium wurde die (ausschliesslich an der Hilfselektrode erfolgende) Gasentwicklung nur durch Strommessung verfolgt.

[2]) In üblicher Weise nach LUMMER-KURLBAUM platiniert.

[3]) Entsprechend der von SCHUNKERT angewandten Konzentration.

Tabelle 3. Zusatz: Methylviolett (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)	
Schwefelsäure ohne Zusatz.		
0	164	
10	164	
15	164	
25	164	
Schwefelsäure mit Methylviolett auf der Platinseite.		
28	164	Schäumen
30	163	
40	161	
50	161	

b) Zusätze nur auf der Cadmiumseite.

Tabelle 4. Zusatz: Gelatine (verschiedener Konzentration).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	205
10	205
30	205
Frische Schwefelsäure auf der Cadmiumseite.	
35	205
45	205
Schwefelsäure mit Gelatine (0·76 g im Liter).	
47	197
50	200
70	200
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz auf der Cadmiumseite.	
73	200
75	201
77	203
95	203
Schwefelsäure mit Gelatine (26·8 g im Liter).	
97	196
105	196
120	196
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz auf der Cadmiumseite.	
125	200
130	203
135	203

Tabelle 5.

Zusatz: Gummi arabicum (verschiedener Konzentration).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	205
5	208
10	208
15	208
Frische Schwefelsäure auf der Cadmiumseite.	
17	208
20	208
30	208
Schwefelsäure mit Gummi arabicum (0·67 g im Liter).	
32	205
35	205
45	205
60	205
Schwefelsäure mit Gummi arabicum (26·8 g im Liter).	
87	204
90	203
105	201
110	200
120	200

Tabelle 6. Zusatz: Methylviolett (verschiedener Konzentration).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	205
5	205
Schwefelsäure mit Methylviolett (0·67 g im Liter).	
7	202
10	200
25	200
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz auf der Cadmiumseite.	
27	203
30	204
35	205
50	205
Schwefelsäure mit Methylviolett (26·8 g im Liter).	
52	188
55	188
65	188

2. Reihe.

Cadmium in Kombination mit grauem Platin (erhalten durch Ausglühen des platinierten Platins vor dem Gebläse).

Säure: 2 norm. Schwefelsäure.

Alle Zusätze nur auf der Platinseite.

Tabelle 7. Zusatz: Gelatine (0·67 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	173
5	173
10	173
Frische Schwefelsäure am Platin.	
12	170
20	170
Schwefelsäure mit Gelatine.	
22	160
25	153
30	140
40	125
65	90
85	73
105	60
165	40
185	35
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz auf der Platinseite.	
187	50
190	45
195	43

Tabelle 8. Zusatz: Gelatine (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	175
15	175
Frische Schwefelsäure am Platin.	
20	175
30	175
Schwefelsäure mit Gelatine.	
32	165
35	140
40	125
50	105
70	58
90	48

Tabelle 9. Zusatz: Gummi arabicum (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	168
10	168
20	168
Frische Schwefelsäure am Platin.	
25	166
30	166
60	164
Schwefelsäure mit Gummi arabicum.	
61	158
65	145
90	115
175	80
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz am Platin.	
180	85
190	83

Tabelle 10. Zusatz: Methylviolett (0·67 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	140
5	140
10	140
Frische Schwefelsäure am Platin.	
12	138
15	138
20	138
Schwefelsäure mit Methylviolett.	
21	115
22	103
25	95
30	80
35	70
Frische Schwefelsäure ohne Zusatz am Platin.	
36	85
40	85
Nochmals frische Säure ohne Zusatz.	
41	95
50	90

Tabelle 11. Zusatz: Methylviolett (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	136
5	135
10	135
Frische Schwefelsäure am Platin.	
15	135
20	135
Nochmals frische Säure am Platin.	
25	135
30	135
Schwefelsäure mit Methylviolett.	
32	75
33	55
35	40
40	35
45	28
55	25
60	24
Frische Säure ohne Zusatz am Platin.	
62	80
65	65
Nochmals frische Säure ohne Zusatz.	
67	95
70	75
80	55

3. Reihe.

Cadmium in Kombination mit Kupfer. Säure: 2 norm. Schwefelsäure.

Zusatz nur auf der Kupferseite.

Tabelle 12. Zusatz: Methylviolett (0·67 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.	
0	100
10	100
15	95
Frische Schwefelsäure auf der Kupferseite.	
20	93
25	90

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Zeit nach Versuchsbeginn (Minuten)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure mit Methylviolett am Kupfer.	
26	85
30	78
35	65
45	55
55	50
80	43

4. Reihe.

Zink in Kombination mit platiniertem Platin. Säure: 2 norm. Schwefelsäure.

Alle Zusätze nur auf der Zinkseite.

Es wurde die gesamte (am Zink und am Platin) in je 5 Minuten entwickelte Wasserstoffmenge (Beträge Δv in den Tabelle 13 bis 15) gemessen, sowie die „Kombinationsstromstärke", d. h. die Stärke des zwischen Zink und Platin fliessenden Stromes. Die Zeitangaben beziehen sich hier auf grössere Zeitabschnitte.

Tabelle 13. Zusatz: Gelatine (26·8 g im Liter).

Zeit seit Versuchsbeginn (Stunden)	Δv ($p = 748$ mm Hg) (cm³)	Stromstärke (mA)
Schwefelsäure ohne Zusatz.		
3	8·9	175
	8·8	175
	8·8	173
	8·8	173
Frische Schwefelsäure auf beiden Seiten.		
$3^1/_2$	8·4	193
	9·2	193
	10·65	190
4	11·1	190
	11·2	190
	11·5	188
	11·5	185
	11·5	185
Frische Schwefelsäure auf beiden Seiten.		
	9·9	190
5	10·6	190
	12·1	188
	12·7	186
	12·8	185
	12·8	185

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Zeit nach Versuchsbeginn (Stunden)	Δv (p=748 mm Hg) (cm³)	Stromstärke (mA)
	Säure mit Zusatz am Zink.	
$5^1/_2$	3·5	163
	3·5	168
6	4·1	168
	4·5	168
	4·9	165
	4·95	165
	4·95	165
7	4·95	165
	Frische Säure ohne Zusatz auf beiden Seiten.	
$7^1/_2$	3·8	175
8	4·7	175
10	5·6	173

Tabelle 14. Zusatz: Gummi arabicum (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Stunden)	Δv (p=748 mm Hg) (cm³)	Stromstärke (mA)
	Schwefelsäure ohne Zusatz.	
2	9·8	185
	9·85	183
	9·85	183
$2^1/_2$	9·85	183
	Frische Säure auf beiden Seiten.	
	8·7	190
3	10·8	190
	12·4	188
	13·1	188
	13·1	185
4	13·2	185
	Schwefelsäure mit Zusatz auf der Zinkseite.	
	3·7	173
	5·0	170
5	5·2	170
	5·65	170
	5·7	170
	5·7	170
	Frische Säure ohne Zusatz auf beiden Seiten.	
	5·7	180
	7·5	178
6	8·7	178
7	8·9	170

Tabelle 15. Zusatz: Methylviolett (26·8 g im Liter).

Zeit nach Versuchsbeginn (Stunden)	Δv ($p = 748$ mm Hg) (cm^3)	Stromstärke (mA)
	Schwefelsäure ohne Zusatz.	
1	8·9	200
	9·15	200
	9·4	200
	Frische Säure auf beiden Seiten.	
$2^1/_2$	7·4	205
$3^1/_2$	13·1	183
	13·2	180
	13·1	180
	13·1	180
	Schwefelsäure mit Zusatz am Zink.	
5	2·4	165
	3·7	165
$5^1/_2$	4·5	163
	4·8	163
	4·9	160
	5·1	160
	5·2	160
	Frische Säure ohne Zusatz am Zink.	
$6^1/_2$	6·9	188
	7·5	188
	7·5	188
7	7·5	185

Ergänzende Beobachtungen.

Abweichend von M. SCHUNKERT (loc. cit., S. 25) konnten wir nicht feststellen, dass ein Zusatz von Methylviolett die Geschwindigkeit der Auflösung von Zink in 0·1 norm. Schwefelsäure erhöht.

Auch Versuche mit Elektrolyteisen in Kombination mit Platin (in 8 norm. Schwefelsäure) wurden angestellt. Die Wasserstoffentwicklung war hier so geringfügig, dass genaue Messungen schwierig sind. Aus der Konstanz der Kombinationsstromstärke beim Zusatz von Fremdstoffen auf der Eisenseite ergibt sich aber einwandfrei, dass beim Eisen grundsätzlich dasselbe Verhalten vorliegt wie beim Zink.

Deutung der Messungsergebnisse.

1. Versuche mit Cadmium.

Wie die Zahlen der Tabelle 1 bis 3 zeigen, bewirkt ein Zusatz von Fremdstoffen zur Hilfselektrode, wenn diese aus platiniertem Platin besteht, keine oder doch keine wesentliche Abnahme des Kombinationsstromes, d. h. die Wasserstoffentwicklung am Platin geht ungestört weiter.

Ebenso bleibt aber auch ein Zusatz der gleichen Stoffe auf der Cadmiumseite (Tabelle 4 bis 6) ohne erhebliche Wirkung. Selbst beim Methylviolett ruft die gleiche Konzentration, die bei SCHUNKERT im Eisenversuch (loc. cit., S. 24) einen Rückgang der Lösungsgeschwindigkeit auf $^1/_{23}$ des Dauerwertes, d. h. um rund 95%, bewirkt hatte, nur eine Verminderung der Kombinationsstromstärke um etwa $8^1/_2$% hervor.

Damit ist aber erwiesen, dass der Rückgang der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren nur in ganz untergeordnetem Grade durch die Hemmung der Auflösung des Metalls selbst bedingt ist.

Unerklärt bleibt hierbei vorläufig die Indifferenz des platinierten Platins als Hilfselektrode gegen die benutzten Fremdstoffe.

Ein wesentlich anderes Bild als platiniertes Platin zeigt dann aber das graue Platin (Tabelle 7 bis 11) und das Kupfer (Tabelle 12) als Hilfselektrode. Man erkennt hier deutlich eine starke Einwirkung der Fremdstoffe auf die Gasentwicklung an der Hilfselektrode (gemessen durch die Stärke des Kombinationsstromes). Die Verminderung der Gasbildungsgeschwindigkeit (bei Vermeidung eines Zusatzes auf der Cadmiumseite) geht hier bis zu rund 82% (Tabelle 11). Das bedeutet, dass das Verhalten des platinierten Platins ein Ausnahmefall ist, und dass man demgemäss für die Gasentwicklung an sich selbsttätig auflösenden Metallen eine Hemmung durch die benutzten Zusätze zu erwarten hat.

2. Versuche mit Zink.

Das durch die Versuche mit selbstlöslichem Zink in Kombination mit platiniertem Platin (Tabelle 13 bis 15) gewonnene Bild entspricht vollkommen den aus den vorhergehenden Messungen sich ergebenden Erkenntnissen. Fügt man zu einer Lösungselektrode von Zink einseitig Fremdstoffe hinzu, so geht zwar die gesamte Wasserstoffentwicklung stark zurück, maximal bis auf rund 39% (Tabelle 13); aber der Kombinationsstrom verringert sich dabei nur unwesentlich (im vorstehenden Falle bis auf 89%). Das bedeutet also, dass von den beiden Vorgängen der Metallauflösung und der Gasentwicklung nur der zweite in erheblichem Umfange von der Fremdstoffwirkung betroffen wird. Man kann dabei schon durch den Augenschein feststellen, dass auf der Zinkseite die Gasentwicklung fast völlig aufhört, während sie auf der Platinseite kaum erkennbar vermindert weitergeht. Es äussert sich die Fremd-

stoffwirkung also im wesentlichen in einer Erschwerung der Selbstauflösung durch Blockierung der für die Wasserstoffentwicklung notwendigen Lokalelement-Kathoden. Diese kommt wahrscheinlich durch Adsorption der Fremdstoffe zustande, von der man sich durch die eintretende Verfärbung der Elektroden (bei Gelatine und Gummi) und durch die Möglichkeit, das Adsorpt nachträglich durch geeignete Lösungsmittel wieder zu entfernen (beim Methylviolett durch Behandlung mit Alkohol), überzeugen kann. Die Angaben der verschiedenen Tabellen über Beobachtungen nach Zusatz frischer, von Fremdstoffen freier Säure lassen erkennen, wie langsam die Adsorption der Fremdstoffe zurückgeht.

Einige Bemerkungen verdient noch das Verhalten des platinierten Platins. Man gewinnt den Eindruck, dass hier die für die Wasserstoffentwicklung wesentlichen „aktiven" Oberflächenbezirke so reichlich vertreten sind, dass die Adsorption der Fremdstoffe keine merkliche Einschränkung der Gasentwicklungsmöglichkeit verursachen kann. Das würde also bedeuten, dass bei der hier in Frage kommenden Strombelastung nur ein kleiner Teil der verfügbaren aktiven Stellen in Anspruch genommen ist, und dass auch bei der Adsorption der Fremdstoffe immer noch ein ausreichender Bestand an solchen bevorzugten Stellen übrigbleibt. Anderseits werden offenbar am grauen Platin, am Kupfer und an den Lokalelementkathoden selbstlöslicher Metalle die für die Wasserstoffentwicklung notwendigen aktiven Stellen bei der Adsorption der Fremdstoffe weitgehend blockiert, während die Auflösung der Metalle an sich durch diesen Prozess nur unwesentlich erschwert wird.

Am platinierten Platin beobachtet man auch besonders deutlich Anomalien hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Kombinationsstromstärke und der an der Hilfselektrode entwickelten Wasserstoffmenge, Erscheinungen, die im Sinne der Beobachtungen von E. Baars und C. Kayser[1]) mit dem Auftreten stärkerer Übersättigung des Elektrolyten für Wasserstoff zusammenhängen dürften.

Durch die vorstehende Untersuchung erfährt das Beobachtungsmaterial von M. Schunkert eine Deutung, die in wesentlichen Punkten gegensätzlich zu derjenigen der Verfasserin ist.

[1]) Baars, E. und Kayser, C., Z. Elektrochem. **36** (1930) 433f.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXII. Vergleichende röntgenspektrographische Beobachtungen über das Retrogradieren von Stärkekleister aus verschiedenen nativen Stärkearten[2]).

Von

J. R. Katz.

(Nach Versuchen von **Th. B. van Itallie**).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 34.)

Während Stärkekleister aus den verschiedensten Arten nativer Stärke bei Zimmertemperatur zu einem *B*-Spektrum retrogradiert (an alkoholentwässerten Präparaten untersucht), ist die Geschwindigkeit, mit welcher das *B*-Spektrum auftritt, bei den einzelnen Stärkearten sehr verschieden.

Weizenkleister (und überhaupt Kleister aus Gramineenstärke) retrogradiert wesentlich langsamer als Kleister aus Kartoffelstärke (und überhaupt als Kleister aus nativer Stärke mit *B*- oder *C*-Spektrum); in 7 Wochen retrogradiert 5%iger Gramineenstärke-Kleister bloss unvollständig, die Kleister aus anderen Stärkearten gehen ganz in eine Substanz mit *B*-Spektrum über.

1. Vergleichung des Retrogradierens von Weizen- und von Kartoffelkleister.

In der V. Abhandlung dieser Reihe haben wir schon kurz einige Beobachtungen erwähnt, aus denen hervorging, dass das röntgenspektrographische Retrogradieren verschieden verläuft bei Stärkekleister aus Weizenstärke und aus Kartoffelstärke. 5%iger Kleister aus Weizenstärke zeigt den Übergang eines *V*-Spektrums in ein *B*-Spektrum langsamer und unvollständiger als Kleister aus Kartoffelstärke (am alkoholentwässerten Präparat untersucht[3])). Wir werden in der vorliegenden Abhandlung versuchen, diese Beobachtungen zu vertiefen, und sie zu ergänzen durch Untersuchungen an anderen Stärkearten.

---

[1]) XXI. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 339. [2]) Der vorliegende Aufsatz bildete einen Teil der im Dezember 1930 (holländisch) erschienenen Doktorarbeit (Amsterdam) von TH. B. VAN ITALLIE. [3]) KATZ, J. R. und VAN ITALLIE, TH. B., V. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 90, besonders S. 99, Fussnote 1.

Von den zu vergleichenden Stärkearten wurde — ähnlich wie in der V. Abhandlung beschrieben — bei 100° ein 5%iger Kleister hergestellt. Der grössere Teil (etwa 80%) des Wassers wurde bis zum Sieden erhitzt; das Stärkemehl wurde mit dem übrigen Teil angerührt und langsam unter fortwährendem Rühren in das siedende Wasser gegossen; Klumpenbildung darf nicht auftreten. Es wurde dann weiter erhitzt bis die Temperatur des Ganzen 100° C geworden war und dann nur noch kurze Zeit bei dieser Temperatur weiter erhitzt.

Wird ein Teil des 5%igen Kleisters sofort mit dem zehnfachen Volumen 96%igen Alkohols — in einem zugefügt — unter gutem Umrühren und unter den notwendigen, schon öfters beschriebenen[1]) Kautelen entwässert, so findet man ein *V*-Spektrum, das bei den Gramineenstärkearten durchschnittlich schärfer ist als bei den Stärkearten mit *B*- oder *C*-Spektrum (man vgl. Fig. 1 und 2). Aber auch bei Weizenstärke kann die Schärfe des *V*-Spektrums je nach den Versuchsbedingungen verschieden scharf ausfallen[2]).

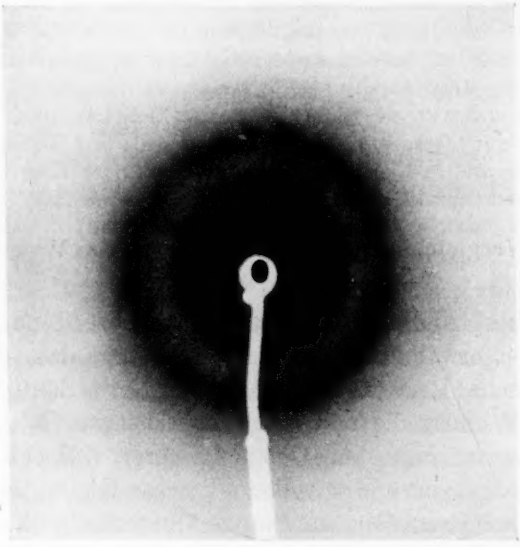

Fig. 1.
Unscharfes *V*-Spektrum von alkoholentwässertem Stärkekleister (Kartoffelstärke).
(Oft gefunden bei Stärkearten mit *B*- oder *C*-Spektrum.)

[1]) Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 71, 96; **155** (1931) 205; **158** (1932) 325; **166** (1933) 29 usw. [2]) Bei unserer viele Hunderte umfassenden Sammlung von Röntgennegativen von alkoholentwässertem Stärkekleister bestand der genannte Unterschied in Schärfe zwischen Weizen- und Kartoffelkleister in der übergrossen Mehrzahl der Fälle. Gelegentlich wurde aber ein scharfes Spektrum bei Kartoffel-

Ein anderer Teil des Kleisters wurde unter Ausschluss des Wasserverlustes in einem Eisschrank mit Thermoregulator bei 2° bis 3° C aufbewahrt. Der durchscheinende Stärkekleister wurde dabei trübe, bekam festere Konsistenz und das Gel stiess etwas wässerige Flüssigkeit aus (Synärese). Von Zeit zu Zeit wurden Muster des Kleisters wie oben entwässert und röntgenspektrographisch untersucht. Es zeigte sich dann immer wieder, dass Weizenstärke langsamer in eine Substanz mit *B*-Spektrum retrogradiert als Kartoffelstärke, vielleicht auch unvollständiger. Jedenfalls ist das Diagramm nach 7 bis 8 Wochen bei Weizenstärke usw. noch immer nur eine Überlagerung von *V*- und *B*-Spektrum; während es bei Kartoffelstärke usw. ein reines *B*-Spektrum geworden ist. Der Unterschied ist so konstant und so charakteristisch, dass man ihn als einen der typischen Unterschiede zwischen Weizenstärke und Kartoffelstärke betrachten muss (vgl. Fig. 2 bis 8). Es entstehen im Laufe des Retrogradierens Überlagerungen von *B*- und von *V*-Spektrum (am alkoholentwässerten Präparat untersucht). Offenbar geht zuerst nur ein Teil der Stärke in die Modifikation mit *B*-Spektrum über; graduell vergrössert sich dieser Teil im Laufe der Zeit.

Es fällt schwer quantitative Versuche über die Geschwindigkeit des Retrogradierens völlig reproduzierbar auszuführen. Gleich konzentrierter Stärkekleister, anscheinend unter den genau gleichen Umständen hergestellt und aufbewahrt, retrogradiert das eine Mal etwas schneller als das andere Mal. Es liegt das an kleinen Unterschieden des p_H durch verschiedene Mengen Kohlensäure aus der Luft und verschiedene Mengen Alkali aus dem Glas, vielleicht auch an anderen Umständen. Besondere Vorsorge für Sterilität haben wir nicht genommen, da bei 2° bis 3° C Bakterienentwicklung erfahrungsgemäss nicht viel ausmacht. Die kleinen Unterschiede in der Geschwindigkeit des Retrogradierens, die unter diesen Umständen zwischen den einzelnen Mustern des gleichen Kleisters bestehen bleiben, fallen nicht ins Gewicht, verglichen mit den sehr grossen Unterschieden zwischen Kleister aus den verschiedenen Stärkearten.

Während es bei 5 %igem Kartoffelkleister etwa 2 Tage dauert — bei 2° bis 3° — bis im alkoholentwässerten Präparat die Intensität des 4-Ringes des bei der Retrogradation auftretenden *B*-Spektrums gleiche Intensität erhalten hat wie die des 5'-Ringes des *V*-Spektrums, dauert es bei Weizenkleister etwa 15 Tage bis dieser Punkt erreicht worden ist (nach 2 bis 3 Tagen liegt ein noch fast unverändertes *V*-Spektrum vor) (siehe Fig. 2 bis 8). Bei Kartoffelstärke liegt nach

stärke, ein unscharfes bei Weizenstärke gefunden. Die Ursache dieser Veränderlichkeit wird zur Zeit untersucht.

Zwei gleichalte Muster von 5%igem Stärkekleister aus verschiedenen Stärkearten,

beide Muster 3 Tage gealtert bei 2° bis 3° C, dann mittels Alkohol entwässert.

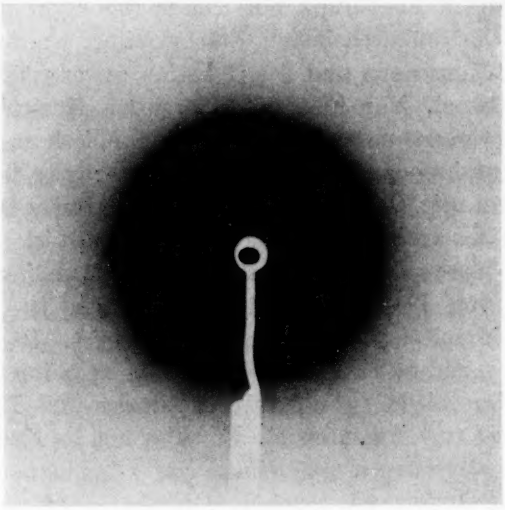

Fig. 2. Weizenstärke.

(Nahezu reines *V*-Spektrum, 4'-Grenze war im Original etwas verschärft.)

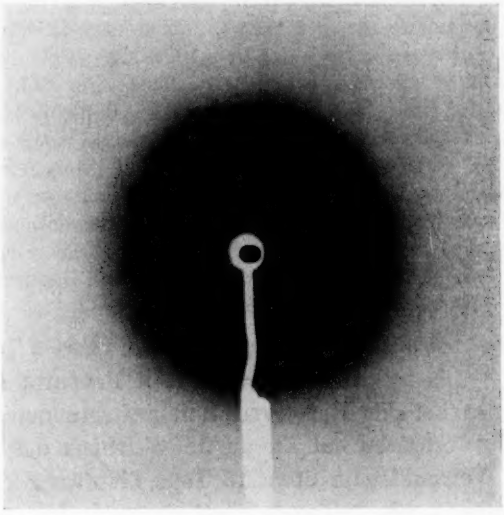

Fig. 3. Kartoffelstärke.

(*B*- + *V*-Spektrum, $4 > 5'$, 6a und 6b.)

Charakteristisch unscharfes Spektrum; diese Unschärfe kann auch wesentlich geringer sein.

In dem in Fig. 2 abgebildeten Negativ war der 1'-Ring nicht sichtbar, in dem in Fig. 3 abgebildeten war der 1-Ring schwächer als der 4-Ring.

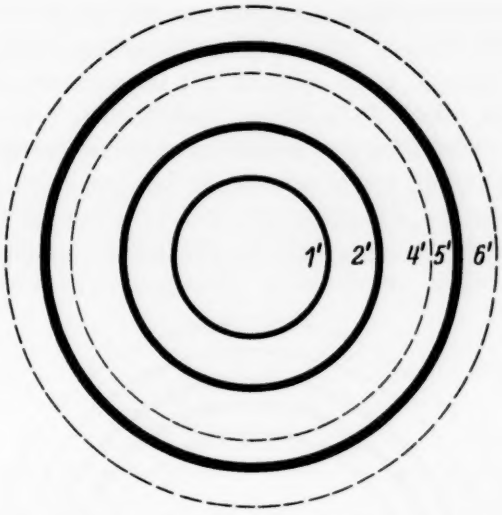

Fig. 4. Schema des *V*-Spektrums.
(Frischer, 5 % iger Kleister, alkoholentwässert.)

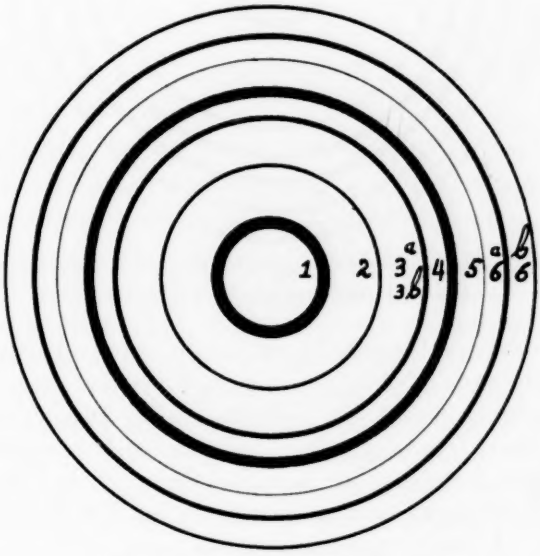

Fig. 5. Schema des *B*-Spektrums.
(5 % iger Kartoffelkleister, 14 Tage alt, alkoholentwässert.)

Intensität durch Breite der Linien schematisiert.

5 bis 8 Tagen — im alkoholentwässerten Präparat — ein reines *B*-Spektrum vor, während bei 5%igem Weizenkleister nach 45 Tagen dieser Zustand noch nicht erreicht ist; immer noch ist der 5-Ring stärker als im reinen *B*-Spektrum (bekanntlich liegen 5'-Ring des *V*-Spektrums und 5-Ring des *B*-Spektrums nahezu an gleicher Stelle).

Bei den partiell retrogradierten Proben von Stärkekleister wurde — ähnlich wie bei den partiell verkleisterten Stärkeproben beschrieben[1]) — beobachtet, dass die alkoholentwässerte Substanz ein mehr oder weniger unscharfes Röntgenspektrum geben kann.

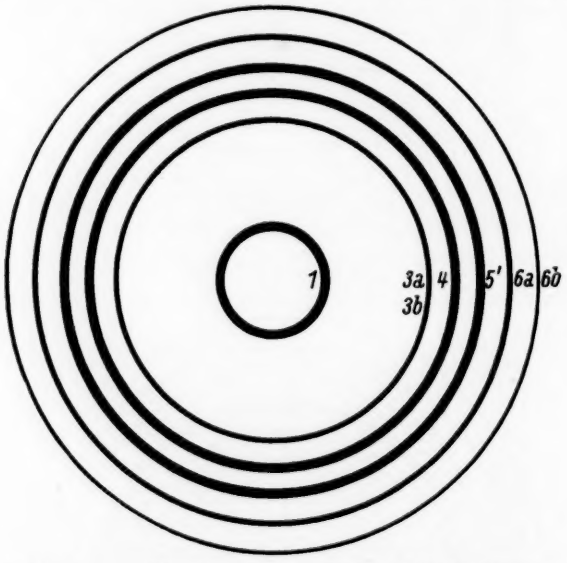

Fig. 6. Schema einer Überlagerung von *V*- und *B*-Spektrum (4 = 5').
(5%iger Weizenkleister, 14 Tage alt, alkoholentwässert.)

Der Grad dieser Unschärfe ist auch hier stark abhängig von scheinbaren Kleinigkeiten (z. B. in der Art, in der mit Alkohol entwässert worden ist, vielleicht auch von noch unbekannten Faktoren). Diese Unschärfe ist — bei gleicher Behandlung — regelmässig bedeutend grösser bei Kartoffelstärke als bei Weizenstärke. Es mag daran erinnert werden, dass auch bei der Verkleisterung die Unschärfe — ceteris paribus — grösser war bei Kartoffel- als bei Weizenstärke[2]). Auch die *V*-Spektra sind — wie gesagt — durch-

[1]) Siehe XIII. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 27, besonders S. 29—38. [2]) XIII. Abhandlung, loc. cit., besonders S. 36, Fig. 7.

schnittlich schärfer bei Weizen- wie bei Kartoffelstärke. Dagegen ist die Unschärfe des Spektrums an vollständig retrogradierten Kleisterproben verschwunden[1]).

2. Das Retrogradieren anderer Stärkearten, vergleichend untersucht.

Es wurden die folgenden Stärkearten untersucht. In der Tabelle ist angegeben worden, welches Röntgenspektrum sie in nativem Zustande aufweisen und aus welchem Pflanzenteil die Stärke stammt[2]).

Tabelle 1.

Verzeichnis der untersuchten Stärkearten.

A-Spektrum	*B*-Spektrum	*C*-Spektrum
Weizen (Samen)	Kartoffel (Knollen)	Marantha arund., *C*-Ring mst. (Knollen).
Roggen „	Curcuma domestica (Knollen)	
Mais „	Rosskastanie (Samen)	Manihot utilissima, *C*-Ring mst. (Knollen).
Reis „		
Gerste „		Metroxylon (Sago), *C*-Ring s.schw. (Baummark).
Hafer „		Musa paradisiaca, *C*-Ring schw. (Fruchtfleisch).

Die Verkleisterung, das Altern und die Alkoholentwässerung geschah bei allen Mustern ähnlich wie im ersten Abschnitt dieser Abhandlung beschrieben worden ist, und möglichst vergleichbar.

Charakteristische Unterschiede zwischen Gramineenstärke (mit *A*-Spektrum) und den anderen Stärkearten (mit *B*- und *C*-Spektrum) wurden bei 7 Wochen alten, bei 2° bis 3° C aufbewahrten Proben gefunden. Wie folgende Tabelle lehrt, haben dann die Gramineenstärkearten regelmässig noch ein Mischspektrum von *B*- und *V*-Spektrum, während die anderen Stärkearten ein reines *B*-Spektrum aufweisen (siehe Fig. 7 und 8). Das Retrogradieren ist daher im gegebenen Zeitpunkt bei Gramineenstärke weniger weit vorgeschritten als bei den Stärkearten mit *B*- und *C*-Spektrum.

[1]) Nach der Entwässerung mittels Alkohol untersucht. [2]) Die Stärkemuster waren die gleichen als die, welche für die V. und XI. Abhandlung dieser Reihe gedient haben (Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 90 und **163** (1933) 291).

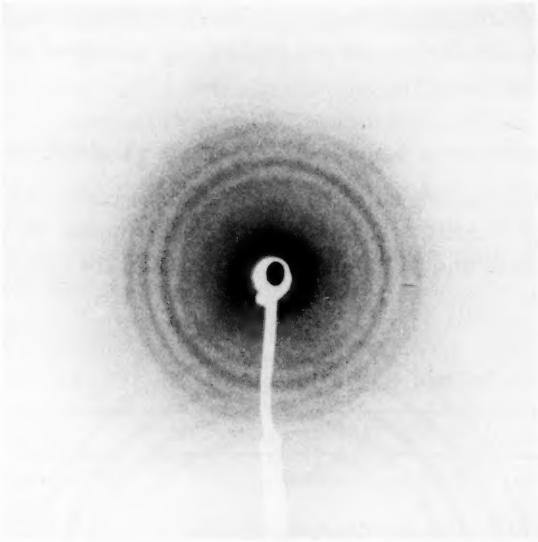

Fig. 7. Maisstärkekleister 7 Wochen lang bei 2° bis 3° gealtert; alkoholentwässert (B- + V-, 4 > 5 > 6a).
(6b-Interferenz durch Reproduktionsfehler schlecht sichtbar.)

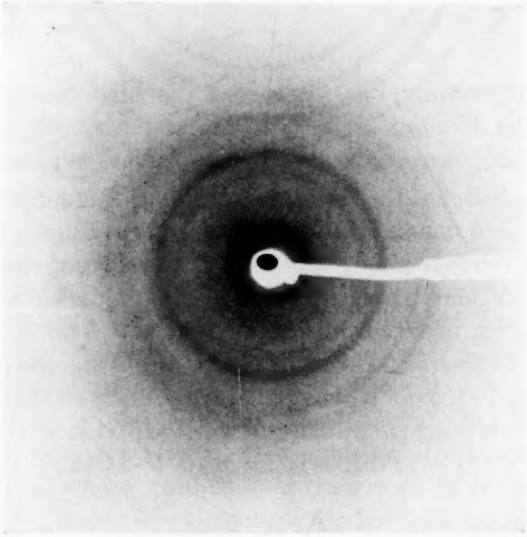

Fig. 8. Maranthastärkekleister 7 Wochen lang bei 2° bis 3° gealtert; alkoholentwässert.
(Reines B-Spektrum.)

Tabelle 2. Röntgenspektrum von 7 Wochen alten, bei 2° bis 3° C aufbewahrtem Stärkekleister (5% aus verschiedenen Stärkearten.

Stärkeart	Röntgenspektrum im nativen Zustande	Röntgenspektrum des alkoholentwässerten Kleisters
Weizen	*A*-Spektrum	Mischspektrum von *B*- und *V*-Spektrum, $4 > 5' > 6a$
Roggen	*A*- „	„ „ *B*- „ *V*- „ , $4 > 5' > 6a$
Mais	*A*- „	„ „ *B*- „ *V*- „ , $4 > 5' > 6a$
Reis	*A*- „	„ „ *B*- „ *V*- „ , $4 > 5' > 6a$
Gerste	*A*- „	„ „ *B*- „ *V*- „ , $4 > 5' > 6a$
Hafer	*A*- „	reines *V*-Spektrum [1]
Kartoffel	*B*- „	reines, scharfes *B*-Spektrum
Curcuma	*B*- „	„ „ *B*- „
Kastanie	*B*- „	„ „ *B*- „
Marantha arund. .	*C*- „	reines, scharfes *B*-Spektrum
Manihot utiliss. .	*C*- „	„ „ *B*- „
Metroxylon	*C*- „	„ „ *B*- „
Musa paradisiaca .	*C*- „	„ „ *B*- „

Recht verschiedene Spektra wurden nach 8 Tagen aufbewahren gefunden. Während Curcuma, Musa und Metroxylon ein reines, scharfes *B*-Spektrum zeigten, hatten Roggen und Hafer ein reines *V*-Spektrum; während Kleister aus den anderen Stärkearten Überlagerungen von *B*- und *V*- aufwiesen in verschiedener relativer Intensität der beiden Spektra (alles an alkoholentwässerten Präparaten).

[1]) Hafermehl — auch Eiweiss enthaltend — zu einem 5%igen Kleister verkleistert.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXIII. Über den Einfluss der Alkoholkonzentration auf das röntgenographische Retrogradieren von alkoholhaltigem Stärkekleister[2]).

(Zur Theorie und Praxis der Alkoholentwässerung von Stärkepräparaten als Vorbereitung zur Röntgenaufnahme.)

Von

J. R. Katz

(nach Versuchen von **Th. B. van Itallie** und von **A. Weidinger**).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 34.)

Alkoholzufügung zum Stärkekleister hat bei kleinen Mengen (etwa 15 Volumproz.) eine stark beschleunigende bzw. fördernde Wirkung auf das — röntgenspektrographisch bestimmte — Retrogradieren von Stärkekleister. Bei starker Alkoholkonzentration (50% und mehr) tritt eine starke Hemmung auf, bzw. der ganze Prozess bleibt aus. Diese Wirkung des Alkohols lässt sich vergleichen mit der Tatsache, dass, auch ohne Alkoholzufügung, verkleisterte Stärke bei einem gewissen Wassergehalt maximal (schnell) retrogradiert, bei kleinem Wassergehalt überhaupt nicht, bei grossem Wassergehalt viel langsamer. Wahrscheinlich ist die Alkoholwirkung daher in erster Linie eine dehydratisierende.

Auf Grund dieser Versuche lässt sich jetzt gut übersehen, wie man die Alkoholentwässerung als Vorbereitung zur Röntgenaufnahme ausführen muss um sichere, einwandfreie Ergebnisse zu erzielen.

1. Einleitung und Problemstellung.

In vorigen Abhandlungen dieser Reihe wurden oft Stärkepräparate mittels Alkohol entwässert, um sie für die Röntgenaufnahme vorzubereiten; dabei hat es sich als heikel herausgestellt, ein Retrogradieren während dieser Prozedur zu verhindern[3]). Nur wer sehr vorsichtig

[1]) XXII. Abhandlung der Reihe. Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 421.
[2]) Die in Abschnitt 2 der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche, wurden Dezember 1930 veröffentlicht (nur in holländischer Sprache), in der Doktorarbeit von Th. B. van Itallie, Amsterdam. Diese Versuche wurden nachher von Dr. A. Weidinger ergänzt und erweitert, bis zur Abrundung der vorliegenden Arbeit. [3]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 71, 96; **155** (1931) 205; **158** (1932) 325; **166** (1933) 29 usw.

und genau der Vorschrift folgt, kann diese störende Komplikation vermeiden, und zuverlässige, reproduzierbare Ergebnisse bekommen.

Bei der Wichtigkeit, welche die Methode der Alkoholentwässerung bei unseren röntgenographischen Stärkestudien spielt, schien es mir erwünscht, den Einfluss des Alkoholgehaltes auf das Retrogradieren von Stärkepräparaten in einem charakteristischen Fall, nämlich bei Stärkekleister, systematisch zu verfolgen und zu analysieren. Wir werden dann in der Zukunft um so besser verstehen, wie wir die Methode der Alkoholentwässerung ausführen müssen, um einwandfreie Resultate zu bekommen.

Da gut entwässerte Präparate unserer praktischen Erfahrung gemäss gar nicht retrogradieren, schlecht entwässerte stärker bzw. schneller als solche ohne Alkoholentwässerung — gerade dieser Umstand macht die Alkoholentwässerung zu einer heiklen Prozedur — ist zu erwarten, dass bei einem bestimmten Alkoholgehalt ein Maximum der Retrogradationsgeschwindigkeit vorliegt.

2. Einfluss des Alkoholgehaltes auf das Retrogradieren von Stärkekleister.

Die Versuche waren wie folgt eingerichtet. 5 % iger Kleister wurde in der bekannten Weise bereitet und kurze Zeit auf 100° C weiter erhitzt. Dann wurden Muster von je 2 cm^3 frischen Kleisters in Reagenzröhren abgemessen; denselben wurden verschiedene Mengen 96 % igen Alkohols zugefügt. Diese Reagenzröhren wurden nach dem Umschütteln gut verschlossen und dann im Eisschrank mit Thermoregulator bei konstanter Temperatur (2° bis 3° C) aufbewahrt.

Nach einigen Tagen wurden sie alle gleichzeitig durch Zufügen der 20fachen Menge 96 % igen Alkohols entwässert (auf einmal zugefügt, gut gemischt, nach $^1/_4$ Stunde auf dem Saugfilter mit 96 % igem Alkohol ausgewaschen (eventuell noch mit fast trockenem Äther gewaschen), dann im trockenen Luftstrom zu einem feinen Pulver zur Trockne gebracht).

Diese Muster wurden röntgenspektrographisch aufgenommen. Die relativen Intensitäten von *V*- und *B*-Spektrum wurden mit dem Auge geschätzt.

Es stellte sich jetzt wirklich heraus, dass ein kleiner Alkoholgehalt das Retrogradieren stark beschleunigt, während höhere Alkoholkonzentration den Prozess völlig hemmt. Das gilt sowohl für Weizen-

kleister (Fig. 1), wie für Kartoffelkleister (Fig. 2). Bekanntlich retrogradiert Weizenkleister erheblich langsamer als Kartoffelkleister[1]), was sich auch bei der Vergleichung von Fig. 1 und 2 zeigt. Die stärkste

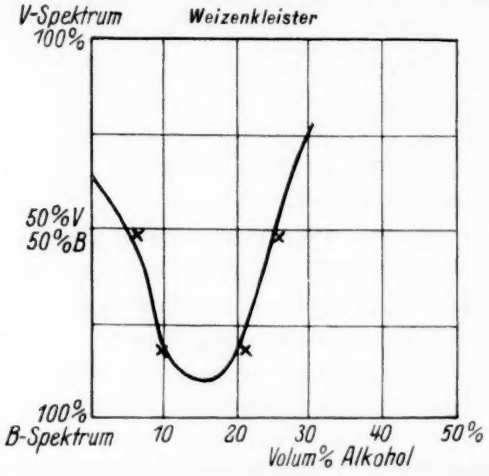

Fig. 1. Relative Intensität von *V*- und *B*-Spektrum (am alkoholentwässerten Präparat untersucht) nach 3tägigem Retrogradieren bei 2° bis 3° C eines 5%igen Stärkekleisters aus Weizenstärke.

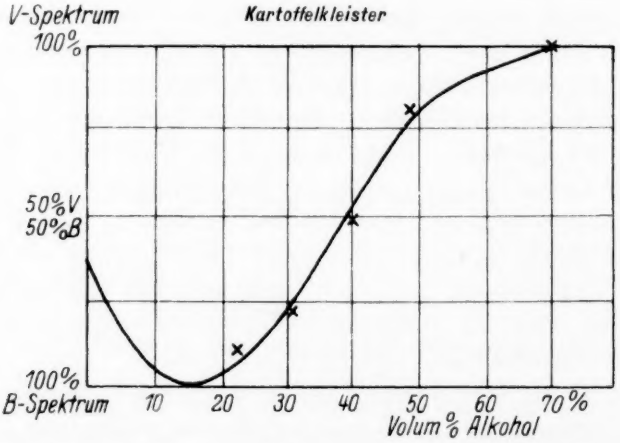

Fig. 2. Relative Intensität von *V*- und *B*-Spektrum (am alkoholentwässerten Präparat untersucht) nach $1^1/_2$tägigem Retrogradieren bei 2° bis 3° C eines 5%igen Stärkekleisters aus Kartoffelstärke.

[1]) Siehe XXII. Abh. dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 421.

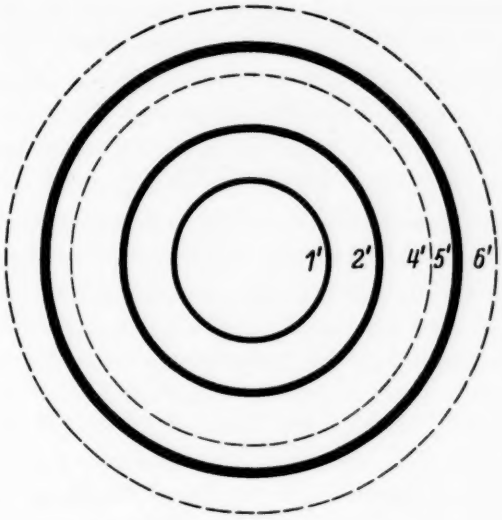

Fig. 3. Schema des *V*-Spektrums.

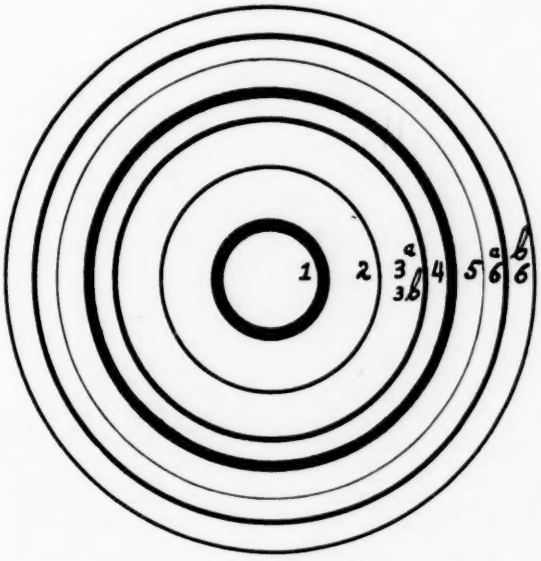

Fig. 4. Schema des *B*-Spektrums.

Intensität der Linien durch Breite schematisiert.

Beschleunigung des Retrogradierens findet man bei 10 bis 20% Alkohol. Bei höherem Alkoholgehalt kann man nach Wunsch alle Stadia der Retrogradation erhalten, d. h. Überlagerungen von *V*- und *B*-Spektrum in beliebiger relativer Intensität.

Das Retrogradieren des Weizenkleisters wurde nach 3 Tagen unterbrochen, dasjenige des Kartoffelkleisters nach $1^1/_2$ Tagen.

3. Bei dem Einfluss des Wassergehaltes (ohne Alkohol) gibt es ein ähnliches Maximum des Retrogradierens.

Im Laufe meiner Stärkeforschungen habe ich noch ein anderes, ähnliches Maximum des Retrogradierens kennengelernt. Wenn man 5% Weizenkleister bei Zimmertemperatur retrogradieren lässt, ist erst nach 14 Tagen die relative Intensität von *B*- und von *V*-Spektrum nahezu gleich geworden, während der frische Kleister ein reines *V*-Spektrum aufweist (beide Spektra am alkohol-entwässerten Präparat aufgenommen). Richtig entwässerter, lufttrockener Weizenkleister behält jahrelang sein unverändertes *V*-Spektrum. Wenn man dagegen den entwässerten, lufttrockenen Kleister über Wasser in einen Exsiccator stellt, zeigt die Substanz nach 2 Tagen ein *B*-Spektrum (ohne *V*-Spektrum, also ohne Verstärkung der 5-Interferenz); Fig. 5 bringt eine Abbildung

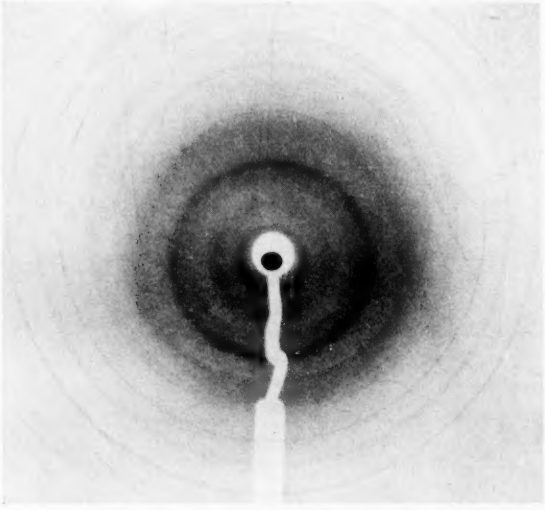

Fig. 5. Röntgenspektrum von verkleisterter Weizenstärke, die nach der Entwässerung 2 Tage im Exsiccator über Wasser gestanden hat. 1. Ring schwach, 6 Ringe etwas unscharf.

dieses Spektrums[1]). Der Wassergehalt der Stärke beträgt jetzt etwa 30 bis 60 Teile Wasser pro 100 Teile trockener Substanz.

Es besteht also ein Maximum in der Geschwindigkeit des Retrogradierens — als Funktion des Wassergehaltes untersucht — das bei (oder in der Nähe von) 30 bis 60 % Wasser liegt. Bei 2000 Teile Wasser pro 100 Teile Stärke retrogradiert die Stärke viel langsamer, bzw. nur teilweise; im lufttrockenem Zustande (15 Teile Wasser per 100 Teile trockener Stärke) retrogradiert sie überhaupt nicht.

Diese Tatsachen weisen eine so weitgehende Analogie mit denen beim Einfluss des Alkoholgehaltes auf, dass es auf der Hand liegt, einen Zusammenhang zwischen beiden anzunehmen.

4. Erklärung der Alkoholwirkung als Dehydratisierung.

Von den kolloidchemischen Autoren wird dem Äthylalkohol vielfach eine einfach dehydratisierende Wirkung zugeschrieben. Unter dieser Annahme könnte man das Optimum des Retrogradierens bei 10 bis 20 % Alkohol dem Umstand zuschreiben, dass bei diesem Alkoholgehalt die Stärkemicelle gerade den für das Retrogradieren optimalen Wassergehalt haben.

Wahrscheinlich erhöht der Alkohol in verdünnter Lösung (bei etwa 15 %) die Tendenz der Stärke auszuflocken. Die ausgeflockte Stärke wird schneller retrogradieren, weil sie wasserärmer ist und dadurch dem im vorigen Abschnitt erwähnten Optimum des Wassergehaltes näher kommt. Wird aber die Konzentration des Alkohols noch weiter erhöht, so wird der ausgeflockte Anteil so weitgehend entwässert, dass er dadurch wiederum langsamer retrogradiert. Das bei 10 bis 20 % Alkohol liegende Optimum des Retrogradierens entsteht eben durch diese beiden Wirkungen[2]).

5. Wirkt der Alkohol bloss dehydratisierend?

Diese Erklärung scheint einleuchtend; der Hauptsache nach wird sie richtig sein. Aber Vorsicht ist geboten wegen den Erscheinungen, welche bei dem Einfluss des

[1]) Oft — z. B. in Fig. 3 — ist der 1-Ring eines solchen *B*-Spektrums geschwächt, und sind die beiden 6-Ringe etwas unscharf. [2]) Eine Schwierigkeit bei dieser Auffassung besteht darin, dass Kleister bekanntlich ein strukturiertes Gemisch von Amyloselösung und aufgequollenem Amylosepektin ist. Man versteht gut, wie die Amyloselösung von Alkohol ausgeflockt wird, aber weniger gut wie das strukturierte, feste Amylopektin dadurch ausgeflockt werden soll; vielleicht ist die Einwirkung auf das Amylopektin bloss eine entwässernde.

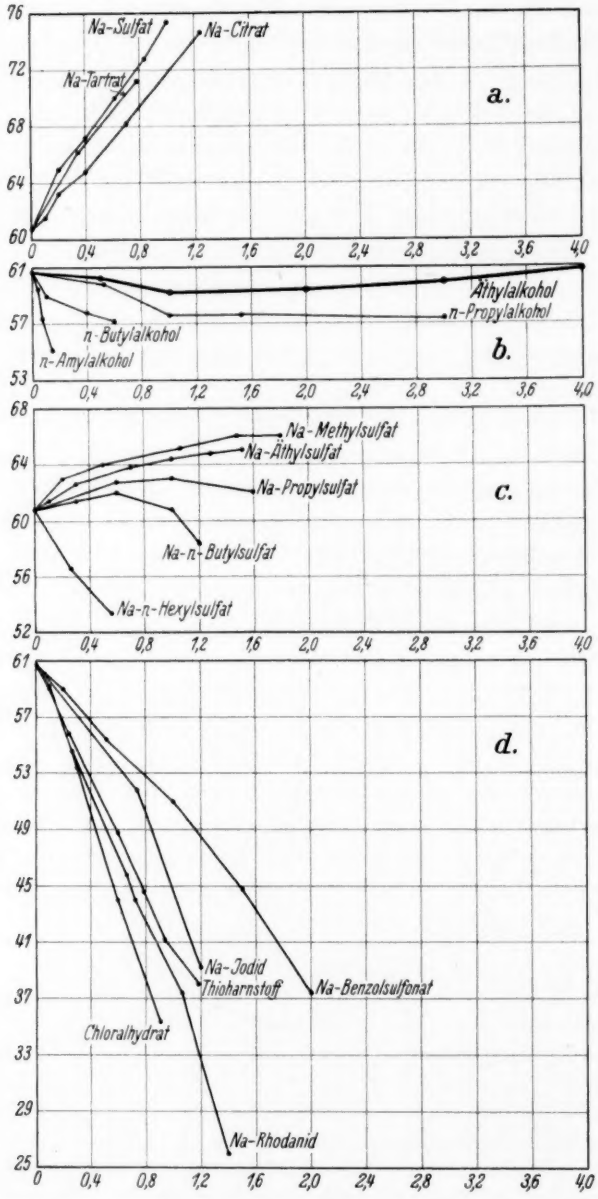

Fig. 6. Lyotrope Wirkung des Äthylalkohols verglichen mit derjenigen von schwach adsorbierten Substanzen (*a*) und von stark adsorbierten Substanzen (*d*). Einfluss der Kettenlauge auf die lyotrope Wirkung (*b* und *c*). Alles in äquimolaren Lösungen.

Alkohols auf die Verkleisterungstemperatur der (Kartoffel-)Stärke beobachtet worden sind[1]). Dehydratisierende Substanzen, die von Stärke nicht adsorbiert werden, erhöhen in wässeriger Lösung die Verkleisterungstemperatur (d. h. die Temperatur, bei der die am leichtesten sich verkleisternden Körner die Veränderung erleiden); zu solchen Substanzen gehören z. B. die Natriumsalze der Schwefelsäure, der Zitronensäure, der Weinsäure usw. (Fig. 6a)[2]). Substanzen dagegen, welche stark von der Stärke absorbiert werden, erniedrigen die Verkleisterungstemperatur, zuweilen z. B. bei Rhodaniden, Jodiden, Thio, Chloralhydrat, Benzolsulfonat usw. sehr stark (siehe Fig. 6d)[3]). Äthylalkohol nimmt nun — wie Fig. 6 zeigt — eine Mittelstelle zwischen den beiden vorher genannten Gruppen ein; die Verkleisterungstemperatur wird noch von 5 Mol Äthylalkohol pro Liter kaum beeinflusst, während dieselbe erst bei hohen Alkoholkonzentrationen steigt. Es bedeutet das: der Äthylalkohol hat

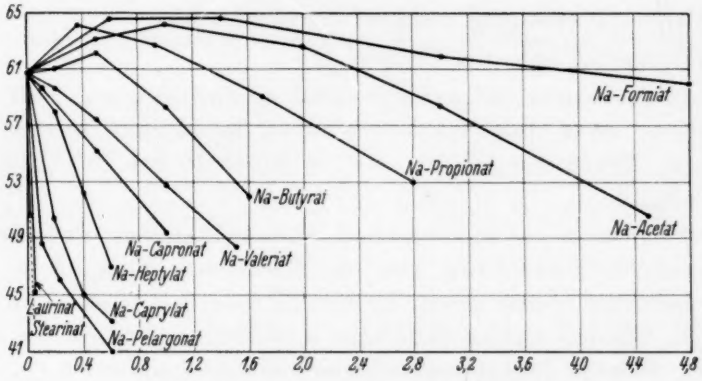

Fig. 7. Einfluss der Kettenlänge auf die lyotrope Wirkung bei normalen fettsauren Salzen in äquimolaren Lösungen.

zwei Wirkungen; einmal wirkt er dehydratisierend, andererseits wird er auch adsorbiert. Diese zweite Wirkung hebt in Konzentrationen bis zu 5 m die dehydratisierende Wirkung nahezu auf[4]).

Hübsch sieht man die Gegenwirkung dieser beiden Einflüsse, wenn man in äquimolaren Lösungen den Einfluss verschieden langer Alkohole der aliphatischen Reihe vergleichend untersucht. Je länger die Kette, um so stärker wird der Alkohol aus äquimolarer Lösung adsorbiert[5]); die dehydratisierende Wirkung ist — dem

[1]) Katz, J. R., Muschter jun., F. J. F. und Weidinger, A., Biochem. Z. **257** (1933) 385, 397; **259** (1933) 76; **261** (1933) 15, 47; **262** (1933) 355; **263** (1933) 323 usw. [2]) Siehe Biochem. Z. **257** (1933) 388 für Sulfate; **262** (1933) 361 für Citrat und Tartrat. [3]) Biochem. Z. **257** (1933) 388 für Rhodanide und Jodide; **257** (1933) 400 für Thioharnstoff; **259** (1933) 82 für Chloralhydrat; **261** (1933) 16, 17 für Benzolsulfanate. [4]) Biochem. Z. **261** (1933) 51 für Äthylalkohol, verglichen mit seinen Homologen. [5]) Siehe Biochem. Z. **257** (1933) 388 für Sulfate; **262** (1933) 361 für Citrat und Tartrat.

von VAN 'T HOFFschen Gesetz entsprechend — bei äquimolekularen Lösungen in erster Annäherung als gleich gross zu betrachten. Wie wir aus den Kurven sehen, ist die Wirkung aller dieser Alkohole ein Kompromis zwischen diesen beiden Wirkungen; schon beim Methylalkohol ist die dehydratisierende Wirkung geschwächt, beim Äthylalkohol ist sie noch etwas mehr geschwächt (siehe Fig. 6b). Der Äthylalkohol benimmt sich daher der Stärke gegenüber nicht einfach nur als dehydratisierende Substanz. Ähnlich verhält es sich mit den Alkoholsulfaten (Fig. 6c)[1]) und mit den normalen aliphatischen Säuren (Fig. 7)[2]).

6. Wie ist die Alkoholentwässerung rationell auszuführen?

Auf Grund der vorhergehenden Versuche und Theorien können wir jetzt gut übersehen, wie man am besten arbeiten soll, wenn man die Alkoholentwässerung rationell ausführen will.

Da ergeben sich drei Grundsätze:

a) Man muss so schnell und gründlich mit Alkohol mischen, dass das Stärkepräparat möglichst kurze Zeit in dem Zustande bleibt, wo es bloss 10 bis 20% Alkohol enthält.

b) Man muss auf äusserste Homogenität des Präparates bei der Entwässerung achten. Bilden sich Klumpen, so wird es in denselben Stellen geben, wo der Alkoholgehalt bloss 10 bis 20% beträgt; überdies würden dann beim nachherigen Verjagen des Alkohols in trockener Luft unkontrollierbare Zustände auftreten.

c) Beim Verjagen des Alkohols darf keine Wasseranziehung stattfinden; deswegen waschen wir den Alkohol mit Äther aus, nehmen denselben mit einem trockenen Luftstrom fort und verwerfen jedes Präparat, das dann nicht ein feines trockenes Pulver, ohne jedes Klümpchen, darstellt.

Wer diese Prinzipien im Auge hält, wird keine Schwierigkeiten mit der Alkoholentwässerung haben in bezug auf Retrogradieren während der Entwässerung.

Nach neueren Erfahrungen, die in einer der nächsten Abhandlungen dieser Reihe veröffentlicht werden, kommt es nicht auf das Gleiche hin, ob man — wie es bis jetzt von uns gemacht wurde — auf einmal das 20fache Volum kalten Alkohols zufügt, oder ob man erst ein Volum Alkohol beimischt, dann ein zweites usw. (bis 20 zugefügt sind). Im letztgenannten Fall kann unter Umständen ein anderes Röntgenspektrum auftreten als bis jetzt beschrieben.

---

[1]) Biochem. Z. **261** (1933) 50 für Alkoholsulfate. [2]) Biochem. Z. **261** (1933) 48 für normale aliphatische Säuren.

Noch auf folgenden Punkt ist zu achten, will man gut reproduzierbare Ergebnisse bekommen: absoluter Alkohol, absoluter Äther, ein völlig trockener Luftstrom können das Röntgenspektrum des alkoholentwässerten Stärkepräparates ändern. Diese Wirkung beruht anscheinend auf ein Entziehen des Kristallwassers[1]); sie kann nicht ganz reversibel sein, wenn sie sehr intensiv gewesen ist. Man vermeide daher extreme Wasserentziehung beim Entwässern; und man lasse das Präparat bei etwa 60% Luftfeuchtigkeit sein hygroskopisches Wasser wiederum aufnehmen, bevor man zur Röntgenaufnahme übergeht. Bei 60% Luftfeuchtigkeit tritt meiner Erfahrung nach nie Retrogradieren auf.

[1]) Siehe VI. Abhandlung dieser Reihe (Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 100).

Bücherschau.

Eucken, A., Grundriss der physikalischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. 699 S. 179 Abb. Preis RM. 27.—, Lw. RM. 29.—.

Nach dem ausführlichen „Lehrbuch der chemischen Physik", das zugleich als 3. Auflage des „Grundrisses" bezeichnet wurde, liegt jetzt die 4. Auflage des Euckenschen „Grundrisses" vor, die entsprechend der Absicht des Verfassers, den ursprünglichen Grundriss in zwei Lehrbüchern mit verschiedener Bestimmung zu gabeln, als im wesentlichen für den Chemiker bestimmtes Lehrbuch elementaren Charakter tragen soll. Das Buch zeigt alle Qualitäten Euckenscher Darstellung in bester Form vereinigt. Die Darstellung ist sehr klar, die Tabellen und Figuren sind zum Teil noch übersichtlicher als in der 3. Auflage, das Lesen wird durch die Beigabe einer Liste der verwandten Zeichen erleichtert. Die dem Text beigefügten Rechenaufgaben sind geeignet, dem Studierenden die Fähigkeit, die erworbenen Kenntnisse praktisch anzuwenden, zu vermitteln.

Das Buch will das ganze Gebiet der physikalischen Chemie unter dem Gesichtspunkt einiger weniger Grundsätze zusammenfassen und disponieren. Dieser Einteilung entsprechen die sieben Kapitelüberschriften: I. Die thermische Zustandsgleichung. II. die kalorische Zustandsgleichung. III. Die Gesetze des thermischen Gleichgewichts. IV. Gesetze für die zeitliche Veränderlichkeit thermischer Systeme. V. Die wichtigsten Gesetze der klassischen Optik. VI. Die Gesetze der klassischen Elektrizitätslehre und ihre Anwendung auf Strukturfragen der Materie. VII. Gesetze der Quantentheorie.

Die Einteilung ist in den ersten vier Kapiteln sehr systematisch und konsequent durchgeführt. Dagegen scheint das V. Kapitel nicht ganz am Platze, da von einem Leser, der die ersten vier Kapitel gelesen hat, mit Fug erwartet werden kann, dass er den grössten Teil der einfacheren physikalischen Erscheinungen, die in Kapitel V gebracht werden, schon vorher beherrscht. Im ganzen scheint mir in dem Buch zwischen dem IV. und V. Kapitel ein Bruch entstanden zu sein, da nach der geschlossenen Behandlung der physikalischen Chemie der Molekülagregate und Mehrphasensysteme gleichsam in einem grossen Anhang die moderne molekularphysikalische Betrachtung nachgetragen wird. Im ganzen hat sich bei dem Referenten gerade auf Grund der durchdachten und klar dargestellten Euckenschen Neuauflage der Eindruck verstärkt, dass bei dem heutigen Stand für ein elementares Lehrbuch wohl doch der andere Weg, der von den elementaren Bausteinen ausgehend aufbaut, nicht nur zu einem klareren Gesamtüberblick, sondern auch zu einer leichteren Verständlichkeit hilft.

Das Euckensche Buch erscheint so als eine ausgezeichnete Bereicherung der physikalisch-chemischen Literatur, wenn man seinen Anspruch, ein elementares Lehrbuch für Chemiker zu sein, etwas einschränkt, *K. L. Wolf.*

Bader, W., Die Technik der chemischen Operationen. Basel: C. Wepf & Co. 1934. 416 S. mit 77 Abbildungen. Geh. 20.— RM.

Die bemerkenswerte Neuerscheinung fällt in mancher Hinsicht aus dem Rahmen sonstiger wissenschaftlich-technischer Werke heraus. Das Buch ist von dem Verf. offenbar ohne jede direkte Verwendung der einschlägigen Literatur niedergeschrieben worden, nur auf Grund seiner eigenen reichen praktischen Erfahrungen und der Gedanken, die er sich im Laufe der Jahre über die theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge seines Gebietes gemacht hat. Es ist einleuchtend, dass das Buch auf diese Weise sehr einheitlich und infolge seiner ausgesprochen persönlichen Prägung recht anregend wirkt. Die Annehmlichkeit der Lektüre wird erhöht durch einen flüssigen Stil und eine klare Ausdrucksweise im einzelnen. Aus den bereits angedeuteten Gründen möchte aber der Ref. Bedenken tragen, das Buch, wie es auf dem Titel geschieht, als ein „Lehrbuch" zu bezeichnen. In einem modernen Lehrbuch erwartet man unter anderem zum mindesten solche Literaturhinweise, die den Leser in die Lage setzen, sich über die behandelten Einzelthemen eingehender zu unterrichten; in Wirklichkeit findet man in ihm überhaupt kein Zitat. Schwerer vielleicht noch fällt ins Gewicht, dass der Verfasser die physikalischen und physikalisch-chemischen Grundlagen etwas zu sehr vernachlässigt hat. Zwar versucht er an vielen Stellen die jeweils besprochene Erscheinung bzw. den technischen Effekt wenigstens qualitativ zu deuten, aber die Brücke zur heutigen physikalischen Chemie ist doch häufig zu schwach, in einzelnen Fällen stehen die Ausführungen des Verfassers sogar in einem gewissen Widerspruch zu dem, was den Studierenden gegenwärtig in den Lehrbüchern und Vorlesungen der physikalischen Chemie geboten wird. Es wäre sehr zu begrüssen, wenn der Verf. sich gelegentlich einer Neuauflage entschlösse, die angedeuteten Mängel, welche die Empfehlung des Buches als Lehrbuch vorläufig noch verhindern, zu beseitigen, was wohl am einfachsten durch Heranziehung eines Physikochemikers als Mitherausgeber durchzuführen wäre. Dann würde in der deutschen Lehrbuchliteratur eine empfindliche Lücke ausgefüllt sein, und man hätte das Recht zu fordern, dass jeder Chemiestudierende sich mit dem BADERschen Buch eingehend befasst.

Was den Inhalt anlangt, so ist der Titel ein wenig irreführend (er würde vielleicht besser lauten: „Die Technik der Operationen in der chemischen Industrie" oder ähnlich), denn Operationen, die tatsächlich chemischen Charakter tragen, treten in dem Buch ganz in den Hintergrund; ihre Schilderung beschränkt sich eigentlich auf die drei letzten Kapitel (Autoklaventechnik, Hochdrucktechnik und Technik der Katalysen) von insgesamt 37 Seiten Umfang. Mehr als 90% des Buchinhaltes befassen sich, wie dies auch den tatsächlichen Verhältnissen in der chemischen Industrie entspricht, mit physikalischen und physikalisch-chemischen Operationen. Die Hauptabschnitte tragen die Titel: Lösungsoperationen (einschliesslich Fällen und Kristallisieren), Mischoperationen, Trennungsoperationen (Trennen verschiedener Phasen durch Windsichten, Abschlämmen, Filtrieren usw.), Technik fester Körper (Brechen, Mahlen, Formen, einschliesslich Wägung), Technik der Flüssigkeiten (einschliesslich Korrosion), Technik der Gase, Wärmeübertragung, Verdampfoperationen (dieser Abschnitt, der in die Kapitel Abdampfen, Trocknen, Destillieren und Sublimieren unterteilt ist, nimmt mit 118 Seiten einen weitaus grösseren Umfang als die übrigen Abschnitte ein). *Eucken.*

Schmidt, J., Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1932 in „Jahrbuch der organischen Chemie". XIX. Jahrgang. Leipzig und Wien: Franz Deutike 1933. XX, 360 S.

Der am 29. März 1933 verstorbene Herausgeber hat das Erscheinen dieses Jahrganges nicht mehr erlebt, er hatte aber, wie sein Sohn, Dr. A. SCHMIDT im Vorwort mitteilt, das Manuskript noch vollständig vorbereitet. So ist an der bewährten Einteilung nichts geändert worden.

Der allgemeine Teil umfasst diesmal 21 Seiten, der spezielle 360. Der Schwerpunkt liegt, der gegenwärtigen Forschungsrichtung entsprechend, noch stärker auf den physiologisch-chemischen Kapiteln und bei den Naturstoffen.

Hervorzuheben ist im analytischen Teil die sorgfältige Berücksichtigung der Mikromethoden, über deren Fortschritte das Wesentliche gesagt sein dürfte. Von den allgemeinen Kapiteln ist diesmal der Absatz „Stereochemie" sehr kurz, er umfasst kaum 2 Seiten.

Der Absatz „physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen" enthält naturgemäss recht heterogene Elemente; dass bei insgesamt 16 referierten Originalarbeiten die Auswahl nicht jedem Fachgenossen entsprechen kann, ist einleuchtend.

Die systematischen Kapitel berichten in gewohnter Weise, zum Teil durch fast wörtliche Auszüge über die wichtigsten Originalarbeiten des Jahres, der Referent hat diesbezüglich seinen früheren Besprechungen nichts hinzuzufügen und möchte angesichts der Tatsache, dass es sich um ein posthumes Werk handelt, mit Einzelwünschen oder Vorschlägen zurückhalten.

Der Sohn des Verstorbenen kündigt die Fortsetzung der Jahrbücher zugleich im Namen des Verlages an, dem zu wünschen wäre, dass sich ein Nachfolger fände, der die Reihe weiterführt. Ihr Verschwinden aus der chemischen Literatur würden viele Fachgenossen mit dem Referenten ohne Frage aufrichtig bedauern.

Der künftige Bearbeiter der Jahresberichte wird allerdings vor der Frage stehen, ob er sich dem alten Schema weitgehend anpassen soll oder nicht. Referent würde in dieser Hinsicht eine stärkere Trennung zwischen allgemeinem und speziellem Teil für begrüssenswert halten, denn, wie früher finden sich, im letzteren verstreut, so viele mehr oder weniger theoretische Angaben, dass man erst mit Hilfe des Index, in den diesmal erfreulicherweise mehr allgemeine Stichworte aufgenommen worden sind, einen Überblick gewinnt. Durch eine derartige Umgruppierung des Materiales würde sich der Wert des Jahresberichtes als Nachschlagwerk noch steigern lassen. Keinesfalls sollte aber der Umfang des Buches weiter gesteigert werden, der jetzt schon an der Grenze des Zweckmässigen angelangt zu sein schein. *C. Weygand.*

Autorenregister von Band 170.

Abel, Bratu und Redlich, Über die elektrolytische Dissoziation des schweren Wassers. (Vorläufige Mitteilung) 153.

— Redlich und Hersch, Gefrierpunktsmessungen. III. Aktivitätskoeffizienten und Dissoziation der Jodsäure 112.

Angel, Über die Beziehung der Ionenbeweglichkeiten zur Zähigkeit des Mediums 81.

Bode, Über die Dissoziationskonstanten organischer Dicarbonsäuren. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spannungsverhältnisse in bicyclischen Systemen 231.

de Boer, Über die Lage des Entmischungsquadrupelpunktes des Systems Äther—Wasser 253.

Cohen und Piepenbroek, Piezochemische Studien. XXXI. Der Einfluss des Druckes auf die Affinität. IV 145.

Doehlemann und Lange, Wasser als schwacher Elektrolyt in den Verdünnungswärmen starker Elektrolyte 391.

Flood, Tröpfchenbildung in übersättigten Äthylalkohol—Wasserdampfgemischen 206.

Geib und Harteck, Durch *H*-Atome ausgelöste Oxydationsreaktionen 1.

Gostkowski, Einfache Methode zur Herstellung eines Wassers von kleinster spezifischer Leitfähigkeit 149.

Hahn und Senftner, Oberflächenstudien an Eisenoxyden nach der Emaniermethode 191.

v. Halban und Kortüm, Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Die Dissoziationskonstante des α-Dinitrophenols und der Geltungsbereich der Debye-Hückelschen Grenzformel 351.

Kaischew und Stranski, Zur Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit 295.

Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXII. Vergleichende röntgenspektrographische Beobachtungen über das Retrogradieren von Stärkekleister aus verschiedenen nativen Stärkearten 421.

— Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXIII. Über den Einfluss der Alkoholkonzentration auf das röntgenographische Retrogradieren von alkoholhaltigem Stärkekleister. (Zur Theorie und Praxis der Alkoholentwässerung von Stärkepräparaten als Vorbereitung zur Röntgenaufnahme.) 430.

Klemenc, Wechsberg und Wagner, Über das Verhalten von Kohlensuboxyd und die in homogener Gasphase verlaufende Reaktion $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$ 97.

Kohlschütter, Gasadsorption an pseudomorphem und amorphem Eisen-(3)-oxyd. 1. Mitteilung zur Chemie fester Oberflächen 20.

— Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Deuterium am Chrom-(3)-oxyd. 2. Mitteilung zur Chemie fester Oberflächen 300.

Kortüm und v. Halban, Zur Methodik der relativen und absoluten lichtelektrischen Extinktionsmessung 212.

Krüger und Grunsky, Über einige Fälle anomaler Diffusion 161.

Lannung, Dampfdruckmessungen wässeriger Lösungen der Alkalihalogenide 134.

Malsch und Hartley, Über den Wien-Effekt eines langkettigen Salzes in wässeriger Lösungen und eine für kurze Stossdauern zweckmässige Abänderung der Messmethode 321.

Meyer und Schumacher, Über den nicht explosiv verlaufenden thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure 33.

Pedersen, Über das Sedimentationsgleichgewicht von anorganischen Salzen in der Ultrazentrifuge 41

van Pelt jr. und de Boer, Das System Quecksilberchlorid — Quecksilberbromid 256.

Roth und Richter, Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff und seinen verdünnten Lösungen 123.

Schenck, Über die Veresterung der vier isomeren 3-Benzoyl-2-phenylcyclopropan-1-carbonsäuren in Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol bei Gegenwart von Salzsäure. Einfluss der Struktur auf die Veresterungsgeschwindigkeit 309.

Spacu und Murgulescu, Spektralphotometrische Untersuchungen der wässerigen Kobaltochloridlösungen 62.

— — Spektrophotometrische Untersuchungen über die wässerigen Kupferchloridlösungen 71.

v. Stackelberg, Die Löslichkeit von Krypton und Xenon in flüssigem Sauerstoff 262.

Stern und Wenderlein, Über die Lichtabsorption der Porphyrine 337.

Tammann, Über Umwandlungen in homogenen Stoffen 380.

Thiel und Kayser, Über Korrosionserscheinungen. 18. Mitteilung: Die Lokalisation der hemmenden Wirkung oberflächenaktiver Stoffe bei der Auflösung von Metallen in Säuren 407.

Tronstad und Höverstad, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. II. Die natürliche Oxydschicht an polierten Eisenspiegeln 172.

Volmer und Flood, Tröpfchenbildung in Dämpfen 273.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie 159.

Bader, Die Technik der chemischen Operationen 441.

Bjerrum, Kurzes Handbuch der anorganischen Chemie 320.

Bode und Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner 160.

Britton, Hydrogen Ions 159.

Darrow, Elementare Einführung in die Quantenmechanik 156.

Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie. 4. Aufl. 440.

— und Wolf, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Bd. 6, Abschnitt III: Positive Korpuskularstrahlen 317.

Handbuch der technischen Elektro-Chemie. Band III: Die technische Elektrolyse im Schmelzfluss 154.

Klemperer, Einführung in die Elektronik 319.

Nord und Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. III 318.

Rheinboldt, Chemische Unterrichtsversuche 158.

Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte i. J. 1932. 442.

Stern, Pflanzenthermodynamik 154.

Wizinger, Organische Farbstoffe 156.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Sachregister zu Band 165—170.

Jahreszahlen.

1933: Band 165 bis 166. 1934: Band 167 bis 170.

Absorption siehe Extinktion, Lichtabsorption, Sorption, Ultraviolett.
Acetophenon. Leitfähigkeitsmessungen in — als Lösungsmittel. **165**, 26.
Acetylen und Abkömmlinge. Isosterismus und chemischer Charakter. **168**, 363.
Acidität in nichtwässerigen Lösungsmitteln. **169**, 52, 361.
— starker Säuren. **169**, 189.
Adsorbens. Chlorierte Kohle. **169**, 297.
Adsorbierte Moleküle, Beweglichkeit. **169**, 425.
Adsorption. **169**, 275.
— C_2H_4, C_2H_6, H_2. **168**, 215.
— und Katalyse an *Fe*. **166**, 273.
— Kongorot an Stärke. **169**, 143.
— Gase an Fe_2O_3. **170**, 20.
— Gültigkeit der *Langmuir*schen Isotherme. **169**, 120.
— H_2 und N_2 an *Co*. **169**, 237.
— siehe Sorption.
Adsorptionsgeschwindigkeit. H_2 und D_2 an Cr_2O_3. **170**, 300.
Adsorptionsschicht. Zustandsgleichung und Solvatation. **165**, 195.
Affinität. Einfluss hohen Druckes. **170**, 145.
Aggregation und Lichtabsorption in Lösungen. **168**, 283.
Aggressive Flüssigkeit. Dichtebestimmung unter Druck. **166**, 401.
Aktive Zentren der Adsorption und Katalyse. **166**, 273.
— — Hydrierungskatalysator. **165**, 133.
Aktivität binärer Legierungen. **165**, 121.
— optische und thermodynamische der Camphersulfosäure. **165**, 411.
— Oxy- und Oxosäuren in Salzlösungen. **166**, 241.
Aktivitätskoeffizient. Jodsäure. **170**, 112.
Aldehyde. Hydrolysegeschwindigkeit trimerer —. **169**, 177.
Alkalihalogenide. Dampfdruck der Lösungen. **170**, 134.
— Osmotisches Verhalten. **167**, 71.
Alkoholate. Molekülverbindungen. **165**, 294.
Alkylammoniumabkömmlinge siehe Tetra-.
Allylsenföl—Piperidin. Ultraviolettabsorption des Systems in Äthanol. **165**, 372.
Altbackenwerden des Brotes. **169**, 321, 339.

Aluminiumbromid. Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen. **168**, 31, 124.
Aluminiumbromid—$SbBr_3$. System in Benzol. **166**, 43.
Aluminiumchlorid. Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen. **168**, 124.
Aluminium-tri-aryle. Elektrolytcharakter. **168**, 107.
Aminiumion. Dissoziationskonstante. **169**, 207.
Ammoniak, flüssig. Löslichkeit anorganischer Verbindungen. **165**, 87, 249.
— — Molekulargewicht gelöster Verbindungen. **165**, 147.
Ammoniakalische *Ag*-Lösung. Reduktion durch phosphorige Säure. **166**, 64.
Ammoniumchlorid. Umwandlung bei —30°. **166**, 97.
— Verdünnungswärme. **169**, 103.
Ammoniumphosphate. Lösungs- und Verdünnungswärme. **167**, 35.
Ammoniumpikrate. Leitfähigkeit und Hydrolyse. **165**, 331.
Ammoniumsalze. Tieftemperaturzustand. **168**, 353.
Amphotere Oxydhydrate. **168**, 283.
Amylose. Änderung der Menge löslicher — im Stärkekleister. **169**, 339.
Anilin. Leitfähigkeitsmessungen in — als Lösungsmittel. **165**, 11.
— Zerfall gelöster Trichloressigsäure. **166**, 51.
Anisotropie, transversale magneto-optische, kolloider Lösungen. **166**, 365.
Antimon. Struktur. **165**, 161.
Antimon-(3)-bromid-$AlBr_3$. System in Benzol. **166**, 43.
Antimon-(3)-chlorid—Äthyläther. Elektrochemische Untersuchungen des Systems. **165**, 39.
Argon. Einfluss auf Reaktion $Ca+N_2$. **167**, 62.
Arsen-(3)-bromid—Methyläthyläther. Elektrochemische Untersuchungen des Systems. **165**, 49.
Arsen-(3)-oxyd. Komplexität. **167**, 273.
Äthan. Adsorption. **168**, 215.
Ätherische Lösungen. Elektrochemische Untersuchungen. **165**, 39, 49.
Äthyläther—$SbCl_3$. Elektrochemische Untersuchungen des Systems. **165**, 39.
— —Wasser. Entmischungsquadrupelpunkt des Systems. **170**, 253.
Äthylalkohol. Leitfähigkeit gelöster 1-1-wertiger Salze. **165**, 272.
— Ultraviolettabsorption gelöster Allylsenföl—Piperidin-Gemische. **165**, 372.
Äthylalkohol—Wasser. Tröpfchenbildung im übersättigten Dampf. **170**, 288.
Äthylen. Adsorption und Hydrierung. **168**, 215.
— Katalytische Hydrierung. **169**, 81.
Äthylenchlorhydrin-Abkömmlinge. Bildungsweise. **166**, 136.

Bariumnitrat. Verteilung zwischen Lösung und Kristall von $Pb(NO_3)_2$. **167**, 394.
Basen. Theorie. **169**, 52.
Benetzungswärme. Elektrolyteffekt. **166**, 382.
Benzol. Das System $AlBr_3$—$SbBr_3$ gelöst in —. **166**, 43.
Benzoldiazosulfonat. Oxydationspotential. **169**, 1.
Bicyclische Systeme. Spannungsverhältnisse. **170**, 231.
Bindung. Theorie mehrfacher —. **166**, 393.
Bleichlorid—Bleibromid-Gemisch. Dämpfe. **165**, 97.
Bleichlorid—Bleijodid-Gemisch. Dämpfe. **165**, 97.
Bleijodid—Kupfer-(1)-jodid-Gemisch. Dämpfe. **165**, 97.

Bleinitrat. Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen Lösung und Kristallen. **167**, 394.
Bleioxyd. Problem der Enantiotropie. **168**, 188.
Blei—Thallium. Elektrochemische und röntgenographische Untersuchung der Legierungen. **168**, 274.
Blut. O_2-Sättigungskurve. **168**, 227.
Blutserum. Spektral-Mikrobestimmung von *Na*. **168**, 267.
Bor—Palladium-Legierungen. Sorption von H_2. **168**, 411.
Brechungsindex. Interferometrische Bestimmung. **166**, 16.
Bromderivate. Calorimeter zur Verbrennung. **167**, 183.
Brotbereitung. Physikalische Chemie. **165**, 228. **166**, 27. **167**, 129. **168**, 321, 334, 339. **169**, 135, 143, 321, 339, **170**, 421.

Cadmiumchlorid—Cadmiumbromid-Gemisch. Dämpfe. **165**, 97.
Cadmiumoxyd, -hydroxyd. Bildungswärme. **167**, 1.
Calcium. Reaktion mit N_2, erregt durch *Na*. **167**, 54.
— Reaktion mit N_2, in Gegenwart von *Ar*. **167**, 62.
Calorimeter zum Verbrennen von *Cl*- und *Br*-Derivaten. **167**, 183.
Camphersulfosäure. Optische und thermodynamische Aktivität in Neutralsalzlösungen. **165**, 411.
Cannizzaro-Reaktion. Mechanismus. **169**, 41.
Cellulose. Schüttel- (Thixotropie-) Effekt von Lösungen. **166**, 147.
Chabasit. Sorption von H_2O. **168**, 248.
Chinhydronelektrode. Messungen in konzentrierten Salzlösungen. **169**, 31.
Chlorderivate. Calorimeter zur Verbrennung. **167**, 183.
Chloressigsäuren. Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. **169**, 459.
Chlorhydrine. Bildungsweise. **166**, 136.
Chlorierte Kohle als Adsorbens und Katalysator. **169**, 297.
Chlorwasserstoff. Bildungswärme. **170**, 123.
— Wirkung auf Propylalkohol. **166**, 285.
Chrom-(3)-oxyd. Adsorptionsgeschwindigkeit von H_2 und D_2. **170**, 300.
Cyclohexan. Zustandsflächen. **169**, 20.
Cyclohexanon. Leitfähigkeitsmessungen in — als Lösungsmittel. **165**, 32.
Cyclopropan-*l*-carbonsäure-Abkömmlinge. Veresterung. **170**, 309.
Cyanwasserstoff und Abkömmlinge. Isosterismus und chemischer Charakter. **168**, 363.

Dämpfe. Kernbildung in nichtionisierter, staubfreier Luft. **166**, 305.
— Tröpfchenbildung. **170**, 278, 286.
— von Salzgemischen und des reziproken Paares *NaCl*, *KJ*. **165**, 97.
Dampfdruck. Änderung beim Schütteln. **166**, 147.
— Lösungen der Alkalihalogenide. **170**, 134.
Dampfspannung. Binäre Legierungen. **165**, 121. **167**, 168.
*Debye-Hückel*sche Grenzformel. Geltungsbereich. **170**, 351.
Dehydrierung 6-gliedriger cyclischer Kohlenwasserstoffe, Einfluss von CH_3. **167**, 431.
Deuterium. Adsorptionsgeschwindigkeit an Cr_2O_3. **170**, 300.

Deuterium. Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen. **168**, 313, 472.
Deuteriumoxyd (schweres Wasser). Elektrolytische Dissoziation. **170**, 153.
— Mutarotation der Glucose. **169**, 113.
Dichte. Aggressive Flüssigkeit unter Druck. **166**, 401.
Dichtebestimmung, pyknometrische, fester Stoffe. **168**, 202.
Diffusion, anomale. **170**, 161.
— H_2O in Zeolith. **169**, 425.
— K in Glas. **167**, 295.
— in Kristallen. **169**, 129.
— molekulardisperser Lösungen. **167**, 329.
— stäbchenförmiger Kolloide. **167**, 343.
Dimethylammoniumchlorid. Verdünnungswärme. **169**, 103.
Dinitrophenol siehe Phenoldinitro.
Dissoziation, elektrolytische von D_2O. **170**, 153.
— — *Hg*-(2)-halogenide. **167**, 103.
— — Jodsäure. **170**, 112.
— — Säuren in Salzlösungen. **165**, 53. **166**, 241.
— thermische von Tl_2O_4. **165**, 367.
Dissoziationsdruck als Gleichgewichtsgrösse bei Oxydhydraten. **169**, 152.
Dissoziationskonstante. Aminium- und Silberdiaminionen. **169**, 207.
— α-Dinitrophenol. **170**, 351.
— organischer Dicarbonsäuren. **170**, 231.
— Oxy- und Oxosäuren in Salzlösungen. **166**, 241.
— Schwache und mittelstarke Elektrolyte. **170**, 351.
Doppelbrechung strömender Kolloide. **165**, 161.
Doppelschicht, elektrische, in Kolloiden. **167**, 137, 149, 312.
— — *AgJ*-Sole. **167**, 137, 149.
Drehkammer zur Interferometrie. **166**, 16.
Druck. Einfluss auf Affinität. **170**, 145.
— Einfluss auf Gleichgewicht. **167**, 365.

*Eder*sche Reaktion. Hemmung durch Fremdstoff. **169**, 224.
Eisen. Aktive Zentren der Adsorption und Katalyse. **166**, 273.
— Natürliche Oxydschicht. **170**, 172.
— Oxydschicht beim Rosten. **166**, 357.
Eisenchlorid. Leitfähigkeit in nichtwässeriger Lösung. **166**, 205.
Eisen-(3)-oxyd. Gasadsorption an pseudomorphem und amorphem —. **170**, 20.
Eisenoxyd. Untersuchungen nach der Emaniermethode. **170**, 191.
Eisenoxyd—Sol. Transversale magneto-optische Anisotropie. **166**, 365.
Elektrode dritter Art. **166**, 321.
Elektrokinese in Kapillaren. **166**, 433.
Elektrolyse. Polarisation, optische Untersuchungen. **168**, 45.
— siehe Glimmlicht.
Elektrolyte, anomale. **165**, 311. **168**, 107.
— Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker —. **170**, 351.
— Druckkoeffizient des scheinbaren Molvolumens. **167**, 240.
— Einfluss auf Benetzungswärme. **166**, 382.

Elektrolyte. Potential in fremdionigen —. **167**, 209.
— Wasser als schwacher — in den Verdünnungswärmen starker —. **170**, 391.
— siehe Leitfähigkeit, Salze.
Elektrolytgemische. Leitfähigkeit, Leitfähigkeitsmessung. **167**, 183, 188.
Elektrostatische Aktivität und Reaktionsgeschwindigkeit. **166**, 285.
Emanation. Gewinnung hochkonzentrierter Präparate. **165**, 391.
Emaniermethode der Untersuchung von Oberflächen. **170**, 191.
Emulsion. Bedeutung der Gasphase für Bildung. **166**, 428.
Enantiotropie und Metastabilität. **168**, 188.
Entmischungsquadrupelpunkt. System Äther—Wasser. **170**, 253.
Entropie intermediärer Phasen. **165**, 65.
Enzyme. Mechanismus der Wirkung. **166**, 1.
Erdalkalimetalle. Reaktion mit N_2. **167**, 49, 54, 62.
Erden siehe seltene.
Ester siehe Veresterung.
Extinktion, relative und absolute lichtelektrische Messung. **170**, 212.

Ferrocyankalium. Reaktion mit $K_2S_2O_8$. **166**, 453.
Fester Zustand. Mischbarkeit aromatischer Halogenverbindungen. **165**, 379.
— — siehe Kristall.
Fettsaure Salze. Genotypie und kolloide Eigenschaften. **165**, 464.
— — Neuer Typus einer Umwandlung. **165**, 453.
Flüssigkeiten. Kondensationswärme nicht intensiv getrockneter —. **168**, 391.
— Ultraviolettabsorption binärer Gemische. **165**, 372.
Furfuraldehyd. Cannizzaro-Reaktion. **169**, 41.

Gasbeladung und Kryolyse lyophiler Kolloide. **166**, 1.
Gasblase. Grösse elektrolytisch entwickelter —. **165**, 433. **166**, 316.
Gasphase. Bedeutung für Bildung von Emulsionen. **166**, 428.
Gefrierpunkt. Lösungen von Tetraalkylammoniumhalogeniden. **168**, 147.
Gefrierpunktsmessungen. **170**, 112.
Genotypie und kolloide Zerteilungen fettsaurer Salze. **165**, 464.
Glas. Diffusion von K. **167**, 295.
Gleichgewicht. Kondensierte Systeme, Einfluss des Druckes. **167**, 365.
Gleichgewichtsdruck. Oxydhydrate. **169**, 152.
Glimmlichtelektrolyse. **166**, 321.
Glucose. Mutarotation in D_2O. **169**, 113.
Grenzflächenspannung. Bedeutung bei pyknometrischen Messungen. **168**, 202.

Halbelektrolyte. Verhalten in Hydrazin. **168**, 419.
— siehe Säuren.
Halogen. Potentiometrische Titration. **165**, 398.
Halogenalkylamine. Umwandlung in heterocyclische Verbindungen. **166**, 161.
Halogenverbindungen, aromatische. Mischbarkeit im festen Zustande. **165**, 379.
Heterocyclische Verbindungen. Bildung aus Halogenalkylaminen. **166**, 161.
Hochpolymere Verbindungen. **165**, 161.
Homogene Stoffe, Umwandlungen. **170**, 380.

Hydrazin als Ionisierungsmittel. **165**, 241.
— Verhalten gelöster aromatischer Nitrokörper und typischer Halbelektrolyte. **168**, 419.
Hydrazinium-tetra-aryle. Elektrolytcharakter. **168**, 107.
Hydrierung aktiver Stellen des typischen Katalysators. **165**, 133.
— C_2H_4. **168**, 215. **169**, 81.
Hydrierung. Welche Elemente sind Katalysatoren? **165**, 209.
Hydrolyse. Geschwindigkeit bei trimeren Aldehyden. **169**, 177.
— NH_4-Pikrate. **165**, 331.
— und Lichtabsorption. **168**, 283.

Indikatoren. Messung von Halbwertstufen und Grenzkurven. **169**, 193.
Ionen. Aufnahme in kolloidem AgJ. **167**, 312.
— Austausch gegen Metallatome. **116**, 23.
— Physikalischer Charakter gelöster —. **168**, 147.
— Solvatation. **168**, 135, 141.
Ionenbeweglichkeit und Zähigkeit des Mediums. **170**, 81.
Ionenreaktionen in konzentrierten Salzlösungen. **167**, 354.
Interferometrie. Drehkammer für Lösungen. **166**, 16.
Intermediäre Phasen. Entropie. **165**, 65.
Iridium. Bildungswärme von IrO_2. **167**, 169.
Isomorphe Abscheidung kleiner Stoffmengen, Bemerkungen. **165**, 472, 477.
Isosterismus bei C_2H_2, CNH und Abkömmlinge. **168**, 363.
Isotopenverhältnis des H_2O, Bestimmung im Mikropyknometer. **166**, 255.

Jod, Jodverbindungen. Leitfähigkeit der Lösungen in Ketonen. **165**, 311.
Jodsäure. Aktivitätskoeffizienten und Dissoziation. **170**, 112.
Joule-Effekt N_2O_4. **166**, 416.

Kaliumbromid. Bildungswärme der Mischkristalle mit KCl. **167**, 180.
Kaliumchlorat. Verdünnungswärme. **165**, 89.
Kaliumchlorid. Bildungswärme der Mischkristalle mit KBr. **167**, 180.
— Einfluss auf Dissoziation von Monohalogenfettsäuren. **165**, 53.
— — auf Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen von Oxy- und Oxosäuren. **166**, 241.
Kaliumjodid. Dämpfe des reziproken Gemisches mit $NaCl$. **165**, 97.
Kaliumperchlorat. Verdünnungswärme. **165**, 89.
Kaliumpersulfat. Reaktion mit $K_4Fe(CN)_6$. **166**, 453.
Kaliumphosphate. Lösungs- und Verdünnungswärme. **167**, 35.
Kapillare, elektrokinetische Vorgänge. **166**, 433.
Katalysator. Aktive Stellen des Hydrierungs—. **165**, 133.
— Chlorierte Kohle. **169**, 305.
— Welche Elemente sind Hydrierungs—? **165**, 209.
Katalyse. Aktive Zentren an Fe. **166**, 273.
— Dehydrierung cyclischer Kohlenwasserstoffe, Einfluss von CH_3. **167**, 431.
— Hydrierung von C_2H_4. **169**, 81.

Katalyse. Reduktion von ammoniakalischen *Ag*-Lösungen durch phosphorige Säure, beschleunigt durch mehrbasische Säuren. **166**, 64.
Kathodische H_2-Entwicklung. Theorie. **166**, 76, 80.
Kathodischer Niederschlag. Gefüge. **167**, 399.
Kleister siehe Stärke.
Kobalt. Adsorption von H_2, N_2. **169**, 237.
Kobalt-(2)-chlorid. Spektralphotometrische Untersuchungen. **170**, 62.
Kohle. Natur der aktiven —. **166**, 81.
— Umwandlung para $H_2 \rightarrow$ ortho H_2. **167**, 221.
— chlorierte, als Adsorbens und Katalysator. **169**, 297.
Kohlenstaubexplosion. Darstellung und Temperatur. **169**, 388.
Kohlensuboxyd. Reaktion $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$. **170**, 97.
Kohlenwasserstoffe. Dehydrierung cyclischer 6-gliedriger —. **167**, 431.
Kolloide. Aufnahme von Ionen flockender Elektrolyte in *AgJ*. **167**, 312.
— Diffusion stäbchenförmiger —. **167**, 343.
— Doppelbrechung strömender —. **165**, 161.
— Doppelschicht und Stabilität. **167**, 137, 149.
— Fettsaure Salze, Einfluss der Genotypie. **165**, 464.
— Kryolyse und Gasbeladung lyophiler —. **166**, 1.
— Transversale magneto-optische Anisotropie. **166**, 365.
Komplexbildung in nichtwässerigen Salzlösungen. **165**, 113.
Komplex-Ionen. Elektrochemie der *Cu*-(1)-halogene. **166**, 228.
Kondensationswärme. Bestimmung. **168**, 391.
Kondensierte Systeme. Einfluss des Druckes auf Gleichgewicht. **167**, 365.
Kongorot. Adsorption an Stärke. **169**, 143.
Korrosion. **170**, 407.
1,3-Kresol. Katalyse gelösten Nitramids. **169**, 379.
— Säure-Basen-Funktion gelöster Stoffe. **169**, 361.
Kristall. Diffusion von H_2O in Zeolith. **169**, 425.
— Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit und Diffusion. **169**, 129.
Kristallisation. *NaBr* aus übersättigter Lösung. **169**, 186.
Kristallisationsgeschwindigkeit. Theorie der linearen —. **170**, 295.
Kritische Dichte N_2O_4. **166**, 401.
— Isotherme N_2O_4. **166**, 416.
Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. **166**, 1, 474.
Krypton. Löslichkeit in flüssigem O_2. **170**, 262.
Kupfer. Voltapotential gegen *Cu*-(2)-Ion. **166**, 219.
Kupfer-(2)-chlorid spektralphotometrischer Untersuchungen. **170**, 71.
Kupfer-(1)-halogenkomplexe. Elektrochemie der anionischen —. **166**, 228.
Kupfer-(1)-jodid-Bleijodid-Gemisch. Dämpfe. **165**, 97.
Kupfer-(1)- und -(2)-oxyd. Bildungswärme. **167**, 169.

*Langmuir*sche Adsorptionsisotherme. Gültigkeit. **169**, 120.
Lebensdauer. Erhöhung durch Adsorption. **166**, 179.
Legierungen. Dampfspannung und Aktivität binärer —. **165**, 121.
Leitfähigkeit. Elektrolytgemische. **167**, 188, 197.
— Theorie der elektrolytischen — in Kristallen. **169**, 129.

Leitfähigkeit, neue. $AlBr_3$ in nichtwässeriger Lösung. **168**, 31, 124.
— — $AlCl_3$ in nichtwässeriger Lösung. **168**, 124.
— Alkylierte NH_4-Pikrate in Wasser. **165**, 331.
— $FeCl_3$ in nichtwässeriger Lösung. **166**, 205.
— Herstellung von H_2O kleinster spezifischer —. **170**, 149.
— $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ in nichtwässeriger Lösung. **168**, 1.
— Verdünnte Lösungen von Tetraalkylammoniumhalogeniden. **168**, 147.
— in Acetophenon gelöster Salze. **165**, 26.
— in Äthylalkohol gelöster 1-1-wertiger Salze. **165**, 272.
— in Anilin gelöster Salze. **165**, 11.
— in Cyclohexanon gelöster Salze. **165**, 32.
— in Hydrazin gelöster Salze. **165**, 241.
— in Ketonen gelöster Jodverbindungen und J_2. **165**, 311.
— in Metallalkylen gelöster Verbindungen. **165**, 338.
— siehe Widerstand.
Leitfähigkeitsmessung. Fine neue Methode. **167**, 188.
Lichtabsorption. Iso- und Heteropolyvanadanatlösungen. **168**, 283.
— Porphyrine. **170**, 337.
Lithium. Mikro-Spektralanalyse. **168**, 257.
Löslichkeit in flüssigem NH_3. **167**, 87, 249.
— Kr und X in flüssigem O_2. **170**, 262.
Lösungen, interferometrischer Bestimmung der Brechung. **166**, 16.
— Volumenänderungen bei Reaktionen. **169**, 305.
Lösungsgeschwindigkeit. S bei Umwandlungstemperatur. **169**, 75.
Lösungsmittel siehe Kresol, Leitfähigkeit, proteolyt.
Lösungswärme. Methodik der Messung. **167**, 29.
— K- und NH_4-Phosphate. **167**, 35.
Lyophile siehe Kolloide.
Lysorption. Theorie. **169**, 173.

Manganoxyde. **168**, 59.
Massenwirkungsgesetz. Gültigkeit. **167**, 260.
Membrangleichgewicht. Thermodynamik. **168**, 369.
Mercaptidogruppe. Reaktionsvermögen. **169**, 416.
Metalle. Auflösung in Säuren. **167**, 19.
— Hemmung der Auflösung in Säuren. **170**, 407.
— Austausch Atom $\rightleftarrows$ Ion. **166**, 23.
— Passivität. **170**, 172.
— Warmpressen hochdisperser Pulver. **169**, 91.
Metallalkyle. Leitfähigkeit gelöster Verbindungen. **165**, 338.
Metastabilität der Elemente und Verbindungen. **168**, 188.
Methyläthyläther—$AsBr_3$ elektrochemischer Untersuchung des Systems. **165**, 49.
Methylalkohol—Wasser. Kernbildung der Dämpfe. **166**, 305.
Methylammoniumabkömmlinge siehe Mono-, Di-, Tri-, Tetra- —.
Methylgruppe. Einfluss auf Dehydrierung. **167**, 431.
Mikropyknometer. **166**, 255.
Mischbarkeit im festen Zustande. Aromatische Halogenverbindungen. **165**, 391.

Mischkristalle. Bildungswärme $KCl-KBr$. **167**, 180.
Molekülgrösse und Phasenverteilung. **168**, 381.
Molekülverbindungen der Alkoholate. **165**, 294.
Molekulargewicht in flüssigem NH_3. **165**, 147.
Molvolumen, scheinbares. Druckkoeffizient. **167**, 240.
Monoalkylcarbonate. **165**, 79.
Monohalogenfettsäuren. Dissoziation in KCl- und $NaCl$-Lösung. **165**, 53.
Monomethylammoniumchlorid. Verdünnungswärme. **169**, 103.
Mono-*n*-propylcarbonat. **165**, 79.
Monotropie und Enantiotropie. **168**, 188.
Mutarotation. Glucose in D_2O. **169**, 113.

Natrium. Erregung der Reaktion zwischen Ca und N_2. **167**, 54.
— Mikro-Spektralanalyse. **168**, 257, 267.
Natriumbromid. Kristallisation aus übersättigter Lösung. **169**, 186.
Natriumchlorid. Dämpfe des reziproken Gemisches mit KJ. **165**, 97.
— Dissoziation von Monohalogenfettsäuren in —-Lösung. **165**, 53.
— Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen von Oxy- und Oxosäuren in —-Lösung. **166**, 241.
Natriumjodid. Elektrolytische Wasserüberführung. **166**, 320.
Natriumsulfat. Einfluss auf Löslichkeit von $RaSO_4$. **167**, 260.
Natriumsulfid. Potentiometrische Titration von Schwermetallionen. **168**, 291.
Neutralsalze. Wirkung auf Ionenreaktionen. **167**, 354.
— Wirkung auf optische und thermodynamische Aktivität der Camphersulfosäure. **165**, 411.
Niob-(5)-oxyd. Bildungswärme. **167**, 16.
Nitramid. Katalyse in *m*-Kresol. **169**, 379.
Nitrokörper, aromatische. Verhalten in Hydrazin als Lösungsmittel. **168**, 419.

Oberfläche. Chemie der festen —. **170**, 20, 300.
— Untersuchung nach der Emaniermethode. **170**, 191.
Oberflächenaktive Stoffe. Hemmung der Auflösung in Säuren. **170**, 407.
Oberflächenaktivität. Geltungsbereich der *Traube*schen Regel. **169**, 241.
Oberflächenerscheinungen. Grenze fester Körper | Lösung. **166**, 382.
Oberflächenspannung. Nichtwässerige Salzlösungen. **166**, 113.
Optische Aktivität. Camphersulfosäure. **165**, 411.
— Anisotropie, die transversale magnetischer kolloider Lösungen. **166**, 365.
— Methode zur Untersuchung der Polarisation während der Elektrolyse. **168**, 45.
Osmose. Alkalihalogenide. **167**, 71.
Osmotischer Druck. Kinetische Erklärung. **168**, 308, 309.
Oxo- (Oxy-)säuren. Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen in Salzlösungen. **166**, 241.
Oxydation, ausgelöst durch H. **170**, 1.
Oxydations-Reduktionspotentiale. **169**, 1.
Oxydhydrate. Zersetzungsdruck. **169**, 152.

Palladium. Elektrischer Widerstand des wasserstoffbeladenen —. **165**, 1.
Palladium—Bor-Legierungen. Sorption von H_2. **168**, 411.

Palladium-(2)-oxyd *PdO*. Bildungswärme.
Para siehe Wasserstoff.
Passivität. Theorie. **166**, 357. **170**, 172.
Phasen. Entropie intermediärer —. **165**, 65.
Phasenverteilung und Molekülgrösse. **168**, 381.
Phenol-di-nitro 1,2,4 (*a*). Dissoziationskonstante. **170**, 351.
β-Phenyl-*β*-chloräthylamin. Lebensdauer an Kohle. **166**, 179.
Phenylgruppe. Einfluss auf Ringschluss und Sprengung. **166**, 161.
Phenylhydrazinsulfonat — Phenyldiiminsulfonat. Redoxpotential des Systems. **169**, 1.
Phosphorige Säure. Katalyse der Reduktion von ammoniakalischer *Ag*-Lösung. **166**, 64.
Phosphorsäure. Spezifische Wärme der verdünnten —. **167**, 42.
Piezochemische Studien. **167**, 365. **170**, 345.
Piperidin—Allylsenföl. Ultraviolettabsorption des Systems in Äthanol. **165**, 372.
Polarisation optischer Untersuchung während der Elektrolyse. **168**, 45.
Polonium. Abscheidung auf *Ag*; chemisches Verhalten. **165**, 421, 427.
— Beweglichkeit in und auf *Ag*. **168**, 241.
Porphyrine. Lichtabsorption. **170**, 337.
Potential in fremdionigen Elektrolyten. **167**, 209.
— Redox— des Systems Phenylhydrazinsulfonat—Phenyldiimin—(Benzoldiazo-)sulfonat. **169**, 1.
— siehe Salzlösung, konzentrierte, Voltpotential.
Potentiometrische Titration. *Ag*-Halogen. **165**, 398.
— — Schwermetalle mit Na_2S. **168**, 291.
Propylalkohol. Reaktion mit *HCl*. **166**, 285.
Proteolytische Lösungsmittel. **169**, 52.
Pyknometrie. Einfluss der Grenzflächenspannung. **168**, 202.

Quecksilberbromid—$HgCl_2$-System. **170**, 256.
Quecksilberchlorid—$HgBr_2$-System. **170**, 256.
Quecksilber-(2)-halogenide. Dissoziationsverhältnisse in Lösung. **167**, 103.

Radioaktivität, seltene Erden. **169**, 147.
Radiumsulfat. Löslichkeit in Na_2SO_4-Lösung. **167**, 260.
Reaktionsgeschwindigkeit und elektrostatische Aktivität. **166**, 285.
— Messungen mit schwerem Wasserstoff (Deuterium). **168**, 313, 472.
Reaktionshemmung. *Eder*sche Reaktion. **169**, 224.
Reziprokes Salzpaar. *NaCl*, *KJ*, Zusammensetzung der Dämpfe. **165**, 97.
Rhodium. Bildungswärme der Oxyde. **167**, 169.
Ringschluss. Einfluss der Phenylgruppe. **166**, 161.
Röntgenabsorption. Veränderung des Spektrums bei Stärkepräparaten. **165**, 228.
Röntgenographische Untersuchung. *Pb*—*Tl*-Legierungen. **168**, 274.
Röntgenspektrum. Stärke, Änderungen. **169**, 339.
Rostvorgang des *Fe*. Abbau der Oxydschicht. **166**, 357.
Rotation siehe Mutarotation.

Säuren. Auflösung von Metallen, hemmende Wirkungen. **170**, 407.
— Dissoziation in Salzlösungen. **165**, 53. **166**, 241.
Dissoziationskonstanten von organischen Dicarbon—. **170**, 231.
— Kinetische Messungen an konzentrierten starken —. **167**, 441.
— Leitfähigkeit in Hydrazin. **165**, 241.
— Lösung von Metallen. **167**, 19.
— Lösungsgeschwindigkeit von *Zn*. **167**, 421.
— mehrbasisch als Katalysatoren der Reaktion zwischen ammoniakalischer *Ag*-Lösung und phosphoriger Säure. **166**, 64.
— Theorie. **169**, 52, 189, 361.
— Veresterungsgeschwindigkeit. **170**, 309.
Salpetersäure. Wirkung auf Unterphosphorsäure. **166**, 59.
Salze. Dämpfe reziproker Paare und binärer Gemische. **165**, 97.
— siehe Alkalihalogenide, Neutralsalze.
Salzlösung. Dissoziation von Säuren. **165**, 53. **166**, 241.
— Ionenreaktion in konzentrierter. **167**, 354.
— Messungen mit H_2- und Chinhydronelektroden. **169**, 31.
— Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge. **170**, 41.
— nichtwässerig. Oberflächenspannung und Komplexbildung. **166**, 113.
Sauerstoff, Löslichkeit von *Kr* und *X* im flüssigen. **170**, 262.
— Sättigungskurve des Blutes. **168**, 227.
Schütteln. Wirkung auf Dampfdruck. **166**, 147.
Schwefel. Änderung der Reaktionsfähigkeit und Lösungsgeschwindigkeit bei der Umwandlungstemperatur. **169**, 75.
Schwefelsäure. Viscosität, Temperaturgang. **169**, 269.
Schwefelsäurechloride. Viscosität, Temperaturgang. **169**, 269.
Schwefelverbindungen, organische. Verbrennungswärme. **169**, 287.
Schwermetallionen. Potentiometrische Bestimmung mit Na_2S. **168**, 291.
Sedimentationsgleichgewicht. Anorganische Salze in Ultrazentrifuge. **170**, 41.
Seltene Erden. Radioaktivität. **169**, 147.
Silber. Beweglichkeit von *Po* in und auf *Ag*. **168**, 241.
— potentiometrische Titration. **165**, 398.
— Reduktion der NH_3-Lösung durch phosphorige Säure. **166**, 64.
— Voltapotential. **166**, 219.
Silberdiammin-Ion. Dissoziationskonstante. **169**, 107.
Silberjodid. Aufnahme von Ionen in den Teilchen des Sols. **167**, 312.
— Stabilität der Sole. **167**, 137, 149.
Silicium-(4)-chlorid. Leitfähigkeit in nichtwässeriger Lösung. **168**, 1.
Sole. Viscosität und Elastizität. **166**, 257.
Solvatation und Adsorptionsschicht. **165**, 195.
— der Ionen. **168**, 135, 141.
Solvosysteme. **165**, 323.
Sorption. H_2 in *Pd*—*B*-Legierungen. **168**, 411.
— H_2O an Chabasit. **168**, 248.
Spektralanalyse. Mikrobestimmung von *Na* und *Li*. **168**, 257, 267.
Spektralphotometrie. $CoCl_2$, $CuCl_2$. **170**, 62, 71.
Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse in Lösung. **167**, 103.

Spezifische Wärme. Phosphorsäure, verdünnte. **167**, 42.
Stärke. Adsorption von Kongorot als Charakteristik verschiedener Arten. **169**, 143.
— Änderung beim Altbackenwerden des Brotes und beim Retrogradieren des Kleisters. **169**, 321.
— Kristallinischer oder amorpher Zustand im Kleister. **167**, 129.
— Quellung, Retrogradation und Röntgenspektrum. **169**, 339.
— Röntgenographische Beobachtungen über das Retrogradieren von Kleister. **170**, 421.
— Umwandlung mit Veränderung des Röntgenspektrums. **165**, 228.
— Struktur des Korns. **168**, 334, 339. **169**, 135.
— Untere Temperaturgrenze der Verkleisterung. **168**, 321.
— Verkleisterung. **166**, 27.
— Wiederverkleisterung. **168**, 334.
Stickstoff. Adsorption an *Co*. **169**, 237.
— Reaktion mit Erdalkalimetall. **167**, 49, 54, 62.
Stickstoffdioxyd N_2O_4. Kritische Dichte, kritische Isotherme, *Joule*-Effekt. **166**, 401, 416.
Stickstoffwasserstoffsäure, nicht explosiv thermischer Zerfall. **170**, 33.
Strömungsdoppelbrechung. Molekülkolloide. **165**, 161.

Tantal-(5)-oxyd. Bildungswärme. **167**, 16.
Teilchengrösse. Bestimmung durch Diffusion. **167**, 343.
Tetraalkylammoniumhalogenide. Gefrierpunkt, Leitfähigkeit verdünnter Lösungen. **168**, 147.
Tetramethylammoniumchlorid. Verdünnungswärme. **169**, 103.
Thallium—Blei. Elektrochemische und röntgenographische Untersuchung der Legierungen. **168**, 274.
Thalliumperoxyd. Dissoziation und Zusammensetzung. **165**, 367.
Thallium—Wismut-Legierungen elektrochemischer Untersuchung. **169**, 260.
Thermochemie siehe Wärmetönung.
Thermodynamik der Membrangleichgewichte. **168**, 369.
Thixotropie. Cellulosclösungen. **166**, 147.
Tieftemperaturzustand. NH_4-Salze. **168**, 353.
Titan-(4)-chlorid. Leitfähigkeit in nichtwässeriger Lösung. **168**, 1.
Titration siehe potentiometrische.
*Traube*sche Regel der Oberflächenaktivität, Geltungsbereich. **169**, 241.
Trichloressigsäure. Zersetzung in Anilin. **166**, 51.
Trimethylammoniumchlorid. Verdünnungswärme. **169**, 103.
Tröpfchenbildung in Dämpfen. **170**, 273, 286.

Überführung des Wassers in NaJ-Lösung. **166**, 320.
Überspannung. Theorie. **166**, 270.
Ultraviolettabsorption. System Allylsenföl—Piperidin in Äthanol. **165**, 372.
— aromatische Substanzen. **167**, 407. **168**, 81.
Ultrazentrifuge. Sedimentationsgleichgewicht von anorganischen Salzen. **170**, 41.
Umwandlungen in homogenen Stoffen. **170**, 380.
— Neuer Typus bei Alkalisalzen höherer Fettsäuren. **165**, 453.

Umwandlungspunkt NH_4Cl bei —30°. **166**, 97.
— *S*, Reaktionsfähigkeit, Lösungsgeschwindigkeit. **169**, 75.
Unterphosphorsäure. Wirkung von HNO_3. **166**, 59.

Vanadinate. Lichtabsorption, Hydrolyse, Aggregation in alkalischen und sauren Iso- und Heteropolylösungen. **168**, 283.
Van 't Hoff-Stiftung. Aufruf. **165**, 234.
Verbrennungswärme organischer Schwefelverbindungen. **169**, 287.
Verdünnungswärme starker Elektrolyte. **170**, 391.
— *HCl*. **170**, 123.
— $KClO_3$ und KCO_4 in grosser Verdünnung. **165**, 89.
— *K*- und NH_4-Phosphate. **167**, 35.
— NH_4Cl, $NH_3(CH_3)Cl$, $NH_2(CH_3)_2Cl$, $NH(CH_3)_3Cl$, $N(CH_3)_4Cl$. **169**, 103.
Veresterung. Isomere 3-Benzoyl-2-phenylcyclopropan-*l*-carbonsäuren. **170**, 309.
Veresterungsgeschwindigkeit. Einfluss der Struktur. **170**, 309.
Verteilung geringer Stoffmengen zwischen Lösung und Kristallen. **167**, 394.
— Chloressigsäuren zwischen zwei flüssigen Phasen. **169**, 459.
Vinylbromid, physikalische Eigenschaften. **169**, 312.
Viscosität und Ionenbeweglichkeit. **170**, 81.
— von Solen. **166**, 257.
— Temperaturgang in H_2SO_4 und ihren Chloriden. **169**, 269.
Voltapotential. Systeme $Ag \mid Ag^{+}_{aq}$ und $Cu \mid Cu^{2+}_{aq}$. **166**, 219.
Volumen siehe Molvolumen.
Volumenänderung bei Reaktionen in wässeriger Lösung. **169**, 305.

Wärme siehe Kondensations-, Lösungs-, spezifische, Verbrennungs-, Verdünnungs-—.
Wärmetönung. Bildungswärme von *CdO*, $Cd(OH)_2$, *ZnO*. **167**, 1.
— — von *ClH*. **170**, 123.
— — von *KCl*—*KBr*-Mischkristallen. **167**, 180.
— — von Nb_2O_5 und Ta_2O_5. **167**, 16.
— — von *Cu*-, *Rh*-, *Pd*-, *Ir*-Oxyden. **167**, 169.
Warmpressen hochdisperser Metallpulver. **169**, 91.
Wasser als schwacher Elektrolyt in den Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. **170**, 391.
— Elektrolytische Überführung in *NaJ*-Lösung. **166**, 320.
— kleinster Leitfähigkeit, Herstellung. **170**, 149.
— Mikropyknometer zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses. **166**, 255.
— schweres, siehe Deuteriumoxyd.
Wasserdampfgemische siehe Äthyläther, Äthylalkohol, Methylalkohol.
Wasserstoff. Adsorption an *Co*. **169**, 237.
— Adsorptionsgeschwindigkeit von H_2 und D_2 an Cr_2O_3. **170**, 300.
— Theorie der kathodischen Entwicklung. **166**, 76, 80.
— Para-H_2. Umwandlung an Kohle. **167**, 221.
— freies Atom *H*. Abbau von H_2O_2. **169**, 161.
— — — ausgelöste Oxydationsreaktionen. **170**, 1.
— schweres Isotop siehe Deuterium.
Wasserstoffelektrode. Messungen in konzentrierten Salzlösungen. **169**, 31.

Wasserstoffsuperoxyd. Abbau durch *H*-Atom. **169**, 161.
Widerstand, elektrischer, wasserstoffbeladener *Pd*-Drähte. **165**, 1.
Wien-Effekt eines langkettigen Salzes. **170**, 321.
— für kurze Stossdauer zweckmässiger Messmethode. **170**, 321.
Wismut. Struktur. **165**, 188.
Wismut—Thallium Legierungen elektrochemischer Untersuchung. **169**, 260.

Xenon. Löslichkeit in flüssigem O_2. **170**, 262.

Zähigkeit siehe Viscosität.
Zeolith. Diffusion von Wasser. **169**, 425.
Zerfall, Zersetzung siehe Dissoziation.
Zink. Lösungsgeschwindigkeit in Säuren. **167**, 421.
Zinkoxyd. Bildungswärme. **167**, 1.
Zinn-(4)-chlorid. Leitfähigkeit in nichtwässeriger Lösung. **168**, 1.
Zustandsflächen. Cyclohexan. **169**, 20.

Autorenregister zu Band 165—170.

Jahreszahlen.

1933: Band 165 und 166. 1934: Band 167 bis 170.

Ackermann, P. siehe *Fricke, R.* **169**, 152.
Adamus, Bruno siehe *Wertyporoch, Eugen.* **168**, 31.
Addink, N. W. H. und *Cohen, Ernst* siehe **168**, 188, 202.
Altman, Bernhard siehe *Wertyporoch, Eugen.* **168**, 1.
Andauer, M. und *Lange, E.*, Verdünnungswärmen von $KClO_3$ und $KClO_4$ in grosser Verdünnung bei 15° und 25° C. **165**, 89.
— — Zur Konzentrationsabhängigkeit des Voltapotentials in den Systemen $Ag \mid Ag^{+}_{aq}$ und $Cu \mid Cu^{2+}_{aq}$. **166**, 219.
Anderson, E. H. siehe *Froemke, J. A.* **166**, 305.
v. Antropoff, A. und *Klingebiel, H.*, Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen. IV. Die Kinetik der Reaktion zwischen *Ca* und N_2 in Gegenwart von *Ar.* **167**, 62.
— und *Krüger, K. H.*, Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen. II. Die Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit N_2. **167**, 49. III. Die Wirkung des *Na* und anderer Stoffe als „Erreger" der Reaktion zwischen *Ca* und N_2. **167**, 54.
Audrieth, L. F., Solvosysteme chemischer Verbindungen. **165**, 323.
— siehe *Walden, P.* **165**, 11.

Baborovský, G., Die Ionensolvation und ihre Bestimmung. (Kritik eines Artikels von *H. Ulich.*) **168**, 135.
— und *Wagner, A.*, Nachtrag zu Abhandlung **163**, 122; **166**, 320.
Bach, F. siehe *Bonhoeffer, K. F.* **168**, 313, 472.
Bähr, Gerhard, Beziehungen zwischen Isosterismus und chemischem Charakter bei Acetylen und *CNH* nebst Derivaten. **168**, 363.
Balandin, A. A. und *Rubinstein, A. M.*, Einfluss der Methylsubstitution auf die Dehydrierungskatalyse sechsgliedriger cyclischer Kohlenwasserstoffe. **167**, 431.
Barak, M. und *Hartley, Harold*, Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen 1-1-wertiger Salze in Äthylalkohol. **165**, 272.
Becker, Carl, Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung (metallisch leitende Carbide, Nitride, Boride und ihre Legierungen). **165**, 169.
Becker, G. und *Roth, W. A.*, Die Bildungswärme von *CdO*, $Cd(OH)_2$, *ZnO*. **167**, 1.
— — Die Bildungswärme von Nb_2O_5 und Ta_2O_5. **167**, 16.
— — Zur Bestimmung der Verbrennungswärme von organischen Schwefelverbindungen. **169**, 287.
Beljaars, E. siehe *Smits, A.* **167**, 273.
Bennewitz, K. und *Windisch, J. J.*, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von aggressiven Flüssigkeiten unter hohem Druck, im besonderen der kritischen Dichte von Stickstofftetroxyd. **166**, 401.

Bennewitz, K. und *Windisch, J. J.*, Untersuchungen im kritischen Gebiet. IV. Kritische Isotherme und *Joule*-Effekt des N_2O_4. **166**, 418.

Berl, E. und *Reinhardt, L.*, Die Natur der aktiven Kohlen. II. **166**, 81.

Birr, E. J., Anomale Elektrolyte. II. Die elektrische Leitfähigkeit von Jod und Jodverbindungen in Ketonen. **165**, 311.

— siehe *Walden, P.* **165**, 26, 32. **168**, 107.

Blaser, Bruno, Die Einwirkung von Salpetersäure auf Unterphosphorsäure. **166**, 59.

— Mehrbasische Säuren als Katalysatoren für die Reduktion ammoniakalischer *Ag*-Lösungen durch phosphorige Säure. **166**, 64.

— Kinetische Messungen an konzentrierten starken Säuren. **167**, 441.

Bloomquist, C. R. siehe *Froemke, J. A.* **166**, 305.

Bode, Hans, Dissoziationskonstanten organischer Dicarbonsäuren. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spannungsverhältnisse in bicyclischen Systemen. **170**, 231.

Böttger, W. und *Schall, B.-M.*, Beitrag zur potentiometrischen Silber-Halogentitration mit indifferenten Elektroden. **165**, 398.

Bonhoeffer, K. F., *Bach, F.* und *Fajans, E.*, Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen mit schwerem Wasserstoff. **168**, 313, 472.

— siehe *Moelwyn-Hughes, E. A.* **169**, 113.

Bresler, S. E., *Chariton, J. B.*, *Talmud, B. A.* und *Talmud, D. L.*, Solvatation der Molekeln und die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht. **165**, 195.

Brönsted, J. N., Zur Theorie der Säuren und Basen und der protolytischen Lösungsmittel. **169**, 52.

— und *Colmant, P.*, Molekülgrösse und Phasenverteilung. III. **168**, 381.

— *Delbanco, Agnes* und *Tovborg-Jensen, A.*, Die Säure-Basen-Funktion in nichtwässerigen Lösungsmitteln. I. Colorimetrische Untersuchungen in *m*-Kresol. **169**, 361.

— *Nicholson, Anne Lea* und *Delbanco, Agnes*, Nitramidkatalystische Studien. V. Die Nitramidkatalyse in *m*-Kresol. **169**, 379.

Brohult, Sven siehe *Tiselius, Arne*, **168**, 248.

Brüning, Kurt siehe *Sieverts, Adolf*. **168**, 411. **169**, 320.

Burawoy, A., Zur Theorie mehrfacher Bindungen. **166**, 393.

Burmeister, Ernst und *Jellinek, Karl*, Dampfspannungen und Aktivitäten einiger binärer Metallegierungen. **165**, 121. **167**, 168.

Cannegieter, D. siehe *Smits, A.* **168**, 391.

Centnerszwer, M. und *Straumanis, M.* (nach Versuchen von Frl. *E. Karau*), Lösungsgeschwindigkeit des elektrolytischen Zinks in Säuren. **167**, 421.

— und *Trebaczkiewicz, T.*, Die Zusammensetzung und Dissoziation des Thalliumperoxydes. **165**, 367.

Chariton, J. B. siehe *Bresler, S. E.* **165**, 195.

Chomjakoff, K., *Jaworowskaja, S.* und *Schirokich, P.*, Die Lösungs- und Verdünnungswärmen von *K*- und NH_4-Phosphaten. **167**, 35.

— siehe *Popoff, M. M.* **167**, 29.

Cohen, Ernst und *Addink, N. W. H.*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XVIII. Das Bleioxydproblem. **168**, 188.

Cohen, Ernst und *Addink, N. W. H.*, Die Bedeutung der Grenzflächenspannung bei der pyknometrischen Dichtebestimmung fester Stoffe. **168**, 202.
— und *Piepenbroek, K.*, Piezochemische Studien. XXX. Der Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht in kondensierten Systemen. **167**, 365.
Colmant, P. siehe *Brönsted, J. N.* **168**, 381.

Damköhler, Gerhard, Die Gültigkeit der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme in Gegenwart von Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen. **169**, 120.
— und *Weinzierl, J.*, Zur Individualität des osmotischen Verhaltens der Alkalihalogenide. **167**, 71.
De Boer, F., Die Lage des Entmischungs-Quadrupelpunktes des Systems Äther—Wasser. **170**, 253.
— siehe *van Pelt, A. J.* jr. **170**, 256.
Delbanco, Agnes siehe *Brönsted, J. N.* **169**, 361, 379.
Derksen, J. C. siehe *Katz, J. R.* **165**, 228. **167**, 129. **168**, 334.
Doehlemann, E. und *Lange, E.*, Wasser als schwacher Elektrolyt in den Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. **170**, 391.
Donnan, F. G., Die genaue Thermodynamik der Membrangleichgewichte. II. **168**, 369.
Drucker, C., Optische und thermodynamische Aktivität der Camphersulfosäure in Lösungen von Neutralsalzen. **165**, 411.

Ehrlich, E. siehe *Thiessen, P. A.* **165**, 453, 464.
Ekwall, Per, Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpikrate in wässeriger Lösung bei 0°, 25° und 90°. III. Die Hydrolyse der untersuchten Salze. **165**, 331.
Erbacher, Otto, Die Natur der spontanen Abscheidung von Polonium auf *Ag* in verschiedenen Säuren. **165**, 421.
— Austausch zwischen Atomen und Ionen eines Metalls. **166**, 23.
— und *Käding, Hans*, Das chemische Verhalten des Poloniums. **165**, 427.
Essin, O., Theorie der Überspannung. **166**, 270.
— und *Lozmanowa, M.*, Potentiale in fremdionigen Elektrolyten. **167**, 209.
Eucken, A., Erwiderung auf die Bemerkungen von *W. Hückel* zur kinetischen Erklärung des osmotischen Druckes. **168**, 309.

Fajans, E. siehe *Bonhoeffer, K. F.* **168**, 313, 472.
Faurholt, Carl und *Jespersen, I. C.*, Studien über Monoalkylcarbonate. V. Mono-*n*-propylcarbonat. **165**, 79.
Feodossjeff, N. N. siehe *Popoff, M. M.* **167**, 29, 42.
Floberg, A. siehe *Hedvall, J. A.* **169**, 75.
Flood, Håkon, Tröpfchenbildung in übersättigten Äthylalkohol—Wasserdampf-Gemischen. **170**, 286.
— siehe *Volmer, Max.* **170**, 273.
Freundlich, H. und *Salomon, G.*, Die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclischen Verbindungen. V. Der Einfluss der Phenylgruppe auf Ringschluss und Sprengung. **166**, 161.
— — Die Erhöhung der Lebensdauer des β-Phenyl-β-chloräthylamins an Kohle. **166**, 129.
Fricke, R. und *Ackermann, P.*, Zur Wertung von Zersetzungsdrucken als Gleichgewichtsgrössen, insbesondere bei Oxydhydraten. **169**, 152.

Froemke, J. A., Bloomquist, C. R. und *Anderson, E. H.*, Die Kernbildung kondensierter Dämpfe in nichtionisierter staubfreier Luft. II. Das System Methylalkohol—Wasser. **166**, 305.

Fromherz, Hans und *Lih, Kun-Hou*, Spektroskopische Untersuchung der Dissoziation von *Hg*-(2)-halogeniden in Lösung. **167**, 103.

Frumkin, A. siehe *Kabanow, B.* **165**, 433. **166**, 316.

Fuhrmann, E. A. und *Köttgen, A.*, Darstellung und Temperatur stehender Kohlenstaub- und Kohlenstaub-Gasexplosionen. **169**, 388.

Geffken, W., Die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte. II. Der Druckkoeffizient des scheinbaren Molvolumens. **167**, 240.

— siehe *Kruis, A.* **165**, 16.

Geib, K. H., Zum Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion, insbesondere des Furfuraldehyds. **169**, 41.

— Der Abbau des H_2O_2 durch *H*-Atome. **169**, 161.

Gilfillan, E. S. und *Polanyi, M.*, Mikropyknometer zur Bestimmung von Verschiebungen im Isotopenverhältnis des Wassers. **166**, 255.

Glazunow, A., Das Gefüge des kathodischen Niederschlages. **167**, 399.

Greig, D. siehe *Thiel, A.* **169**, 193.

Greiner, Bodo und *Jellinek, Karl*, Die Dämpfe des reziproken Salzpaares *NaCl, KJ* und der binären Gemische $PbCl_2$, $PbBr_2$; $PbCl_2$, PbJ_2; PbJ_2, *CuJ* und $CdCl_2$, $CdBr_2$. **165**, 97.

Gross, H. siehe *Signer, R.* **165**, 161.

Grundmann, W. siehe *Hiltner, W.* **168**, 291.

Grunsky, H. siehe *Krüger, D.* **170**, 161.

Hagen, Harro und *Sieverts, Adolf*, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener *Pd*-Drähte. II. (bis 470° C und 140 kg/cm².) **165**, 1.

— siehe *Sieverts, A.* **169**, 237.

Hahn, Otto und *Senftner, Vera*, Oberflächenstudien an Eisenoxyden nach der Emaniermethode. **170**, 191.

v. Halban, H. und *Kortüm, G.*, Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Die Dissoziationskonstante des *a*-Dinitrophenols und der Geltungsbereich der *Debye-Hückel*schen Grenzformel. **170**, 351.

— siehe *Kortüm, G.* **170**, 212.

Hanson, E. A. und *Katz, J. R.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XVII. Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen, besonders lintnerisierter Stärke. **168**, 339.

— — XVIII. Weitere Versuche, die gewachsene Struktur des Stärkekorns mikroskopisch sichtbar zu machen. **169**, 135.

— siehe *Katz, J. R.* **168**, 321.

Hantzsch, A., Die Aciditäten der starken Säuren und die Methoden zu ihrer Bestimmung. **169**, 189.

Harnapp, O. siehe *Le Blanc, M.* **166**, 321.

Hartley, G. S. siehe *Malsch, J.* **170**, 321.

Hartley, Harold siehe *Barak, M.* **165**, 272.

Hedvall, J. Arvid, Floberg, A. und *Palsson, Pàl G.*, Die Änderung der Reaktionsfähigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels bei der Umwandlungstemperatur. **169**, 75.

Hein, Fr. und *Pauling, H.*, Leitfähigkeit und Zustand von Elektrolyten in Metallalkylen. **165**, 338.

Heller, Willfried und *Zocher, Hans*, Die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. II. Das Eisenoxydsol. Zusammenfassender Überblick. **166**, 365.

Hellström, Nils, Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe. III. **169**, 416.

Herold, Willy, Beitrag zum Problem der O_2-Sättigungskurven des Blutes. **168**, 227.

Herrmann, Walter siehe *Hollutu, Josef*. **166**, 453.

Herz, W. siehe *Herzog, R. O.* **167**, 343.

Herzog, R. O., Illig, R. und *Kudar, H.*, Diffusion in molekulardispersen Lösungen. **167**, 329.

— und *Kudar, H.* (nach Versuchen von *R. Illig* und *W. Herz*), Diffusion stäbchenförmiger Kolloide (Bestimmung der Teilchengrösse durch Diffusion). **167**, 343.

Hettich, A., Der Tieftemperaturzustand der Ammoniumsalze. **168**, 353.

v. Hevesy, G. und *Pahl, M.*, Die Radioaktivität seltener Erden. **169**, 147.

Heyes, J. siehe *Jansen, W. H.* **168**, 257, 267.

Hilgert, Herm. siehe *Walden, P.* **165**, 241.

Hillmer, Armin und *Schornig, Paul*, Ultraviolett-Absorptionsspektren einiger aromatischer Substanzen. **167**, 407. **168**, 81.

Hiltner, W. und *Grundmann, W.*, Potentiometrische Bestimmung von Schwermetallen mit Natriumsulfid. **168**, 291.

Hoekstra, J., Zur Theorie der kathodischen Wasserstoffentwicklung. **166**, 76.

Höverstad, I. siehe *Tronstad, L.* **170**, 172.

Hohn, Hans F. siehe *Klemenc, Alfons.* **166**, 343.

Holluta, Josef und *Herrmann, Walter*, Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und $K_4 \cdot Fe(CN)_6$ in neutraler Lösung. **166**, 453.

Holst, Gustaf, Oxydations-Reduktionspotentiale. I. Das System: Phenylhydrazinsulfonat—Phenyldiimin-(Benzoldiazo-)sulfonat. **169**, 120.

Hückel, Walter, Bemerkungen zu einer angeblichen kinetischen Erklärung des osmotischen Druckes. **168**, 308.

Iliin, Boris, Sementschenko, Wl. und *Iwanow, W.*, Oberflächenerscheinungen an der Grenze feste Körper | Lösung. Veränderung der Benetzungswärme in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten. **166**, 382.

Illig, R. siehe *Herzog, R. O.* **167**, 329, 343.

van Itallie, Th. B. siehe *Katz, J. R.* **166**, 27. **170**, 421.

Iwanow, W. siehe *Iliin, Boris.* **166**, 382.

Jahr, K. F. und *Witzmann, H.*, Die Änderung der Lichtabsorption bei Hydrolyse und Aggregationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate am Beispiel der Iso- und Hetero-Polyvanadatlösungen. **168**, 283.

Jansen, W. H. und *Heyes, J.*, Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien. II. Mitteilung: Die Mikroanalyse von *Na* und *Li*. **168**, 257.

Jansen, W. H., Heyes, J. und *Richter, C.*, Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien. III. Mitteilung: Die Mikroanalyse von *Na* im nativen Blutserum. **168**, 267.
Jaworowskaja, S. siehe *Chomjakow, K.* **167**, 35; siehe *Popoff, M. M.* **167**, 180.
Jellinek, Karl siehe *Burmeister, Ernst.* **165**, 121. **167**, 168.
— siehe *Greiner, Bodo.* **165**, 97.
Jerofejew, B. W. siehe *Sementschenko, W. K.* **167**, 188.
Jespersen, I. C. siehe *Faurholt, Carl.* **165**, 79.
Jochum, N. siehe *Wöhler, Lothar.* **167**, 169.
Johnson, Warren C. und *Krumboltz, Orus F.*, Die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in flüssigem Ammoniak bei −33·9° C. **167**, 249.
Jost, W., Zur Theorie der elektrolytischen Leitung und Diffusion in Kristallen. II. **169**, 129.

Kabanow, B. und *Frumkin, A.*, Die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen. **165**, 433. **166**, 316.
Käding, Hans siehe *Erbacher, Otto.* **165**, 427.
Kaischew, R. und *Stranski, I. N.*, Zur Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit. **170**, 295.
Kappanna, A. N. siehe *Patwardhan, H. W.* **166**, 51.
Karau, E. siehe *Centnerszwer, M.* **167**, 421.
Katz, J. R., Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XX. Über den Zusammenhang der Änderungen der Stärke beim Altbackenwerden des Brotes und beim Retrogradieren von Stärkekleister. **169**, 321.
— und *Derksen, J. C.*, XII. Umwandlung von Stärkepräparaten mit Kartoffelstärkespektrum (*B*-Spektrum) in solche mit Weizenstärkespektrum (*A*-Spektrum) und umgekehrt. **165**, 228.
— — XIV. Ist die Stärke im Stärkekleister kristallin oder amorph? **167**, 129. XVI. Wiederverkleisterung des retrogradierten Stärkekleisters (im Zusammenhang mit der Frage der gewachsenen Struktur des Stärkekorns). **168**, 334.
— und *Hanson, E. A.*, XV. Die scharfe untere Temperaturgrenze der Verkleisterung und ihre Variabilität bei den einzelnen Körnern eines Stärkemusters. **168**, 321.
— und *van Itallie, Th. B.*, XIII. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser vergleichend untersucht. **166**, 27.
— (nach Versuchen von *van Itallie, Th. B.*), XXII. Vergleichende röntgenspektographische Beobachtungen über das Retrogradieren von Stärkekleister aus verschiedenen nativen Stärkearten. **170**, 421.
— und *Weidinger, A.*, XIX. Die Farbstoffadsorption aus verdünnter Kongorotlösung als Charakteristikum verschiedener nativer Stärkearten. **169**, 143.
— — XXI. Über den Zusammenhang zwischen röntgenspektrographischen Änderungen einerseits und Änderungen im Quellungsvermögen und in der Menge löslicher Amylose andererseits beim Retrogradieren der Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung (beurteilt nach Versuchen über die Hemmung des Altbackenwerdens des Brotes). **169**, 339.
— siehe *Hanson, E. A.* **168**, 339. **169**, 135.
Kayser, C. siehe *Thiel, A.* **170**, 407.

Kemper, Arnold, Über Adsorption. **169**, 275.
Kilpi, S., Einwirkung von *HCl* auf Propylalkohol. Zur Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrostatischer Aktivität. **166**, 285.
Kiss, Á. (nach Untersuchungen von *R. Kurai*), Neutralsalzwirkung bei Ionenreaktionen in konzentrierten Salzlösungen. **167**, 354.
— und *Urmánczy, A.*, Messungen mit H_2- bzw. Chinhydronelektrode in konzentrierten Salzlösungen. **169**, 31.
Klar, Richard, Zusammenhang von adsorptionsaktiven Zentren und katalytischer Wirksamkeit (Messungen an aktivem Eisen). **166**, 273.
— Die Adsorption von C_2H_4, C_2H_6 und H_2 im Zusammenhang mit der Äthylenhydrierung. **168**, 215.
— und *Müller, A.*, Chlorierte Kohle als Adsorbens und als Katalysator. **169**, 297.
— siehe *Moelwyn-Hughes, E. A.* **169**, 113.
Klemenc, Alfons und *Hohn, Hans F.*, Glimmlichtelektrolyse. IV. **166**, 343.
Klemm, Li, Klemm, Wilhelm und *Schiemann, Günther*, Die Mischbarkeit von aromatischen Halogenverbindungen im festen Zustand. **165**, 379.
Klingebiel, H. siehe *Antropoff, A.* **167**, 62.
Köttgen, A. siehe *Fuhrmann, E. A.* **169**, 388.
Kohlschütter, H. W., Gasadsorption an pseudomorphem und amorphem Fe_2O_3. **170**, 20.
— Die Adsorptionsgeschwindigkeit von H_2 und Deuterium am Cr_2O_3. **170**, 300.
Kolossowsky, N. A. und *Kulikow, F. S.*, Verteilung der Chloressigsäuren zwischen zwei unmischbaren flüssigen Phasen. **169**, 459.
Kortüm, G. und *v. Halban, H.*, Zur Methodik der relativen und absoluten lichtelektrischen Extinktionsmessung. **170**, 212.
— siehe *v. Halban, H.* **170**, 351.
Kosakewitsch, P. P. und *Kosakewitsch, N. S.*, Oberflächenspannung und Komplexbildung in nichtwässerigen Salzlösungen. **166**, 113.
Kowalski, I. siehe *Wertyporoch, Eugen.* **166**, 205.
Kremann, Robert und *Riebl, Richard*, Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. 2. Mitteilung: Das System Allylsenföl—Piperidin in Äthanol. **165**, 372.
Krüger, D. und *Grunsky, H.*, Einige Fälle anomaler Diffusion. **170**, 161.
Krüger, K. H. siehe *Antropoff, A.* **167**, 49, 54.
Kruis, A. und *Geffcken, W.*, Eine Drehkammer zur interferometrischen Bestimmung der Brechungsindices von Lösungen. **166**, 16.
Krumboltz, Orus F. siehe *Johnson, Warren C.* **167**, 249.
Kruyt, H. R. siehe *Verwey, E. J. W.* **167**, 137, 149, 312.
Kudar, H. siehe *Herzog, R. O.* **167**, 329, 343.
Kulikow, F. S. siehe *Kolossowsky, N. A.* **169**, 459.
Kurai, R. siehe *Kiss, Á.* **167**, 354.
Lange, E. siehe *Andauer, M.* **165**, 89. **166**, 219.
— siehe *Doehlemann, E.* **170**, 391.

Lange, Jörn, Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. (Nach Messungen des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit von sehr verdünnten wässerigen Lösungen einiger Tetraalkylammoniumhalogenide.) **168**, 147.

Larson, Erik, Die Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. VI. Die Dissoziation einiger Monohalogenfettsäuren in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen. **165**, 53. VII. Die Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen einiger Oxy- und Oxosäuren in Natriumchlorid und Kaliumchloridlösungen. **166**, 241.

— Die Dissoziationskonstanten von Aminium- und Silberdiaminionen und ein Zusammenhang zwischen ihnen. **169**, 207.

Le Blanc, M. und *Harnapp, O.*, Die Elektroden dritter Art. **166**, 321.

— und *Wehner, G.*, Beitrag zur Kenntnis der Manganoxyde. **167**, 59.

v. Lengyel, Bela, Die Diffusion von Kalium in Glas. **167**, 295.

Lih, Kun-Hou siehe *Fromherz, Hans*. **167**, 103.

Linhard, Martin und *Stephan, Michael*, Die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. II. **167**, 87.

Lozmanowa, M. siehe *Essin, O.* **167**, 209.

Lutschinsky, G. P., Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von H_2SO_4 und ihren Chloriden. **169**, 269.

MacGillavry, C. H. siehe *Smits, A.* **166**, 97.

Machu, W. siehe *Müller, W. J.* **166**, 357.

Malsch, J. und *Hartley, G. S.*, Über den *Wien*-Effekt eines langkettigen Salzes in wässeriger Lösung und eine für kurze Stossdauer zweckmässige Abänderung der Messmethode. **170**, 321.

Mehl, W., Physikalische Eigenschaften des Vinylbromids. **169**, 312.

Moelwyn-Hughes, E. A., Klar, R. und *Bonhoeffer, K. F.*, Die Kinetik der Mutarotation der Glucose in schwerem Wasser. **169**, 113.

Monossohn, A. M. siehe *Schattenstein, I. I.* **165**, 147.

Müller, A. siehe *Klar, R.* **169**, 297.

Müller, W. J. und *Machu, W.*, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX. Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang. **166**, 357.

Mumbrauer, R., Erwiderung auf Bemerkungen der Herren *A. Ratner* usw. **165**, 477.

Mutawtschiew, Z. C., Die Kristallisation von *NaBr* aus übersättigten Lösungen. II. **169**, 186.

Nagornow, N. siehe *Rotinjanz, L.* **169**, 20.

Náray-Szabó, St. und *Zoltán-Szabó*, Zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen. **166**, 228.

Nespital, W. siehe *Ulich, H.* **165**, 294.

Nicholson, Anna Lea siehe *Brönsted, J. N.* **169**, 379.

Nikitin, Boris und *Tolmatscheff, Paul*, Ein Beitrag zur Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. II. Quantitative Bestimmung der Löslichkeit des $RaSO_4$ in Na_2SO_4-Lösungen und in Wasser. **167**, 260.

Nilsson, Harald und *Smith, Lennart*, Die Bildungsweise der Chlorhydrine. 4. Mitteilung: Einige höhere Homologe des Äthylenchlorhydrins. **166**, 136.

Nord, F. F. siehe *Weiss, Gertrud*. **166**, 1, 474.

Ölander, Arne, Die Entropie in intermediären Phasen. **165**, 65.

— Eine elektrochemische und röntgenographische Untersuchung von festen *Th—Pb*-Legierungen. **168**, 274.

Ölander, Arne, Elektrochemische Untersuchung von festen *Th*—*Bi*-Legierungen. **169**, 260.
Ostwald, Wo., Theorie der Lysorptionserscheinungen. **169**, 173.

Pahl, M. siehe *Hevesy, G.* **169**, 147.
Palson, G. Pál siehe *Hedvall, J. A.* **169**, 75.
Patwardhan, H. W. und *Kappanna, A. N.*, Die Kinetik der Zersetzung der Trichloressigsäure. II. Der Mechanismus in Anilinlösung. **166**, 51.
Pauling, H. siehe *Hein, Fr.* **165**, 338.
Pipenbroek, K. siehe *Cohen, Ernst.* **167**, 365.
Plotnikow, W. A. und *Scheka, J. A.*, Das System $AlBr_3$—$SbBr_3$ in Benzol. **166**, 43.
Polanyi, M. siehe *Gilfillan, E. S.* **166**, 255.
Polessitsky, A., Die Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und fester kristalliner Phase. I. Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen gesättigter fester Lösung und Kristallen von Bleinitrat. **167**, 394.
— siehe *Ratner, A.* **165**, 472.
Popoff, M. M., *Chomjakoff, K. G.*, *Feodossjeff, N. N.* und *Schirokich, P. K.*, Zur Methodik der Lösungswärmebestimmung. **167**, 29.
— und *Jarowskaja, S. F.*, Die Bildungswärme von Mischkristallen aus *KCl* und *KBr*. **167**, 180.
— und *Schirokich, P.*, Ein Calorimeter zum Verbrennen von *Cl*- und *Br*-Derivaten. **167**, 183.
— *Skuratoff, S. M.* und *Feodosjeff, N. N.*, Die spezifische Wärme wässeriger Lösungen der Phosphorsäure. **167**, 42.

Rabinowitsch, Bruno, Viscosität und Elastizität von Solen. **166**, 257.
Ratner, A., *Tolmatscheff, P.* und *Polessitsky*, Bemerkungen zur Abhandlung von *H. Käding, R. Mumbrauer* und *N. Riehl*; „Gesetzmässigkeiten bei isomorpher Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallisierenden Salzen.“ **165**, 472.
Reichardt, H., Elektrokinetische Vorgänge in Kapillaren. **166**, 433.
Reinhardt, L. siehe *Berl, E.* **166**, 81.
Richter, C. siehe *Jansen, W. H.* **168**, 267.
Riebl, Richard siehe *Kremann, Robert.* **165**, 372.
Rogowski, F. und *Söllner, K.*, Vorläufiger Bericht über die Bedeutung der Gasphase für die Bildung von Emulsionen. **166**, 428.
Rosentreter, R. siehe *Ussanowitsch, M.* **165**, 49.
Roth, W. A. siehe *Becker, G.* **167**, 1, 16. **169**, 287.
Rotinjanz, L. und *Nagornow, N.*, Die Zustandsflächen des Cyclohexans. **169**, 20.
Rubinstein, A. M. siehe *Balandin, A. A.* **167**. 431.
Rummel, K. W., Die Parawasserstoffumwandlung an Kohlenoberflächen bei tiefen Temperaturen. **167**, 221.

Salomon, G. siehe *Freundlich, H.* **166**, 179.
Samarcev, A. G., Eine optische Methode zur Untersuchung der Konzentrationspolarisation während der Elektrolyse. **168**, 45.
Saslawsky, J. J., Allgemeine Charakteristik der Volumenänderungen bei Reaktionen in wässerigen Lösungen. **169**, 305.
Schall, B.-M. siehe *Böttger, W.* **165**, 398.

Schattenstein, A. I. und *Monossohn, A. M.*, Die Bestimmung des Molekulargewichts von in verflüssigtem NH_3 gelösten Verbindungen bei Zimmertemperatur. **165**, 147.

Scheka, J. A. siehe *Plotnikow, W. A.* **166**, 43.

Schenk, Friedrich, Die Veresterung der vier isomeren 3-Benzoyl-2-phenylcyclopropan-*l*-carbonsäuren in Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol bei Gegenwart von *HCl*. Einfluss der Struktur auf die Veresterungsgeschwindigkeit. **170**, 309.

Schiemann, Günther siehe *Klemm, Li.* **165**, 379.

Schirokich, P. K. siehe *Popoff, M. M.* **167**, 29, 183.

— siehe *Chomjakow, K.* **167**, 35.

Schmidt, Otto, Die aktiven Stellen des typischen Hydrierungskatalysators. 5. Mitteilung über Reaktionsmechanismus. **165**, 133.

— Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren? 6. Mitteilung über Reaktionsmechanismus. **165**, 209.

Schornig, Paul siehe *Hillmer, Armin.* **167**, 407. **168**, 81.

Schreiner, Hellmut siehe *Skrabal, A.* **169**, 177.

Schulze, Alfred, Strukturelle Besonderheiten beim Wismut und Antimon. **165**, 188.

Schunkert, Maria, Die Auflösung von Metallen in Säuren. **167**, 19.

Schwarz, Karl, Die Beweglichkeit des Poloniums auf und in Silber. **168**, 241.

Sementschenko, W. K., Jerofejew, B. W. und *Serpinsky, W. W.*, Studien über Elektrolytgemische. II. Die Prüfung einer neuen Methode für Leitfähigkeitsmessungen. **167**, 188.

— und *Serpinsky, W. W.*, Studien über Elektrolytgemische. III. Die Leitfähigkeit der Elektrolytgemische. **167**, 197.

— siehe *Iliin, Boris.* **166**, 382.

Senftner, Vera siehe *Hahn, Otto.* **170**, 191.

Serpinsky, W. W. siehe *Sementschenko, W. K.* **167**, 188, 197.

Sieverts, Adolf und *Brüning, Kurt*, Das Absorptionsvermögen der *Pd*—Bor-Legierungen für H_2. **168**, 411. **169**, 320.

— und *Hagen, H.*, Das Adsorptionsvermögen des festen *Co* für H_2 und N_2. **169**, 237.

— siehe *Hagen, Harro.* **165**, 1.

Signer, R. und *Gross, H.*, Strömungsbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide. 83. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. **165**, 161.

Silber, Anatol siehe *Wertyporoch, Eugen.* **168**, 124.

Skrabal, A., Stockmair, Walter und *Schreiner, Hellmut.* **169**, 177.

Skuratoff, S. M. siehe *Popoff, M. M.* **167**. 42.

Smith, Lennart siehe *Nilsson, Harald.* **166**, 136.

Smits, A. und *Beljaars, E.*, Die Komplexität des As_2O_3. **167**, 273.

— und *Cannegieter, D.*, Direkte Methode zur Bestimmung der Kondensationswärme. I. Versuche mit nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten. **168**, 391.

— und *MacGillavry, C. H.*, Die Umwandlung von festem NH_4Cl bei ungefähr $-30°$. **166**, 97.

Söllner, K. siehe *Rogowski, F.* **166**, 428.

v. Stackelberg, M., Die Löslichkeit von *Kr* und *X* im flüssigen O_2. **170**, 262.

Stephan, Michael siehe *Linhard, Martin.* **167**, 87.

Stern, A. und *Wenderlein, H.*, Die Lichtabsorption der Porphyrine. **170**, 337.

Sternglanz, P. siehe *Weber, L. I.* **169**, 241.

Stockmair, Walther siehe *Skrabal, A.* **169**, 177.
Stranski, I. N. siehe *Kaischew, R.* **170**, 295.
Straumanis, M. siehe *Centnerszwer, M.* **167**, 421.
Streeck, H., Verdünnungswärme von NH_4Cl, $NH_3(CH_3)Cl$, $NH_2(CH_3)_2Cl$, $NH(CH_3)_3Cl$, $N(CH_3)_4Cl$ in Wasser bis zu grosser Verdünnung, a: bei 25° C. 42. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen. **169**, 103.

Talmud, B. A. siehe *Bresler, S. E.* **165**, 195.
Talmud, D. L. siehe *Bresler, S. E.* **165**, 195.
Tammann, G., Umwandlungen in homogenen Stoffen. **170**, 380.
Terpugow, F. siehe *Ussanowitsch, M.* **165**, 39.
Thiel, A. und *Greig, D.*, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 23. Mitteilung: Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwertsstufen und Grenzkurven. **169**, 193.
— und *Kayser, C.*, Korrosionserscheinungen. 18. Mitteilung: Die Lokalisation der hemmenden Wirkung oberflächenaktiver Stoffe bei der Auflösung von Metallen in Säuren. **170**, 407.
Thiessen, P. A. und *Ehrlich, E.*, Auffindung und Charakterisierung eines neuen Typus von Umwandlungen an Alkalisalzen höherer Fettsäuren. **165**, 453.
— — Einfluss der Genotypie auf die Eigenschaften kolloider Zerteilungen fettsaurer Salze. **165**, 464.
Tiselius, Arne, Die Diffusion von Wasser in einem Zeolithkristall. Ein Beitrag zur Beweglichkeit adsorbierter Moleküle. **169**, 425.
— und *Brohult, Sven*, Sorption von Wasserdampf an Chabasit bei verschiedenen Temperaturen. **168**, 248.
Tolmatscheff, Paul siehe *Nikitin, Boris.* **167**, 260.
— siehe *Ratner, A.* **165**, 472.
Tovborg-Jensen, A. siehe *Brönsted, J. N.* **169**, 361.
Trebaczkiewicz, T. siehe *Centnerszwer, M.* **165**, 367.
Tronstad, L. und *Höverstad, T.*, Optische Untersuchungen zur Passivität der Metalle. II. Die natürliche Oxydschicht an polierten Eisenspiegeln. **170**, 172.
Trzebiatowski, W., Warmpressversuche an hochdispersen Metallpulvern. III. **169**, 91.

Ulich, H., Die Ionensolvatation und ihre Bestimmung (Antwort auf die Veröffentlichung von *G. Baborovsky*). **168**, 141.
— und *Nespital, W.*, Untersuchungen an Alkoholaten und deren Molekülverbindungen. I. **165**, 294.
Ulmann, Max, Neuartiger, an Dampfspannungsänderungen verfolgbarer Schütteleffekt (Thixotropieeffekt) bei Celluloselösungen. **166**, 147.
Urmánczy, A. siehe *Kiss, A.* **169**, 31.
Ussanowitsch, M. und *Rosentreter, R.*, Elektrochemische Untersuchungen ätherischer Lösungen. VII. Das System Arsen-(3)-bromid—Methyläthyläther. **165**, 49.
— und *Terpugow, F.*, VI. Das System Antimon-(3)-chlorid—Äthyläther. **165**, 39.

Van Pelt, A. J. jr. und *De Boer, F.*, Das System $HgCl_2$—$HgBr_2$. **170**, 256.
Verwey, E. J. W. und *Kruyt, H. R.*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden II. Doppelschicht und Stabilität undialysierter AgJ-Sole. **167**, 137.

Verwey, E. J. W. und *Kruyt, H. R.*, III. Doppelschicht und Stabilität dialysierter *AgJ*-Sole. **167**, 149.
— — IV. Die Aufnahme von Ionen flockender Elektrolyte durch die Teilchen des *AgJ*-Sols. **167**, 312.
Volmer, Max, Erwiderung auf eine Notiz von *J. Hoekstra*. **166**, 80.
— und *Flood, Häkon*, Tröpfchenbildung in Dämpfen. **170**, 273.

Wagner, A. siehe *Baborovský, G.* **166**, 320.
Walden, P., Hydrazin als Ionisierungsmittel für Elektrolyte und Nichtelektrolyte. II. Das Verhalten von aromatischen Nitrokörpern und typischen Halbelektrolyten. **168**, 419.
— und *Audrieth, L. F.*, Leitfähigkeitsmessungen in Anilin. **165**, 11.
— und *Birr, E. J.*, Leitfähigkeitsmessungen in Acetophenon. **165**, 26.
— — Leitfähigkeitsmessungen in Cyclohexanon. **165**, 32.
— — Anomale Elektrolyte. III. Elektrolytcharakter der Triarylaluminium- und Tetraarylhydraziniumverbindungen. **168**, 107.
— und *Hilgert, Herm.*, Wasserfreies Hydrazin als Ionisierungsmittel für Elektrolyte und Nichtelektrolyte. I. Das Verhalten von typischen Elektrolyten und Halbelektrolyten. **165**, 241.
Weber, K., Die Hemmung der *Eder*schen Reaktion durch Fremdstoffzusatz. **169**, 224.
Weber, L. I. und *Sternglanz, P.*, Oberflächenaktivitätsbestimmungen und Geltungsbereich der *Traube*schen Regel. **169**, 241.
Wehner, G. siehe *Le Blanc, M.* **168**, 59.
Weidinger, A. siehe *Katz, J. R.* **169**, 143, 339.
Weinzierl, J. siehe *Damköhler, G.* **167**, 71.
Weiss, Gertrud und *Nord, F. F.*, Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. 11. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung. **166**, 1, 474.
Wenderlein, H. siehe *Stern, A.* **170**, 337.
Werner, Otto, Eine neue Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate. **165**, 391.
Wertyporoch, Eugen und *Adamus, Bruno*, Die Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in nichtwässerigen Lösungen. **168**, 31.
— und *Altmann, Bernhard*, Die Leitfähigkeit von $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiCl_4$ in nichtwässerigen Lösungen. **168**, 1.
— und *Kowalski, I.*, Die Leitfähigkeit von Eisenchlorid in nichtwässerigen Lösungen. **166**, 205.
— und *Silber, Anton*, Die Leitfähigkeit von $AlBr_3$ und $AlCl_3$ in nichtwässeriger Lösung. **168**, 124.
Windisch, J. J. siehe *Bennewitz, K.* **166**, 401, 418.
Witzmann, H. siehe *Jahr, K. F.* **168**, 283.
Wöhler, Lothar und *Jochum, N.*, Thermochemische Messungen an den Oxyden des *Cu, Pd, Rh, Ir.* **167**, 169.

Zocher, Hans siehe *Heller, Wilfried.* **166**, 365.
Zoltán-Szabó siehe *Náray-Szabó.* **166**, 228.
Zur Strassen, H., Kinetik der katalytischen Äthylenhydrierung. **169**, 81.

Besprechungen.

Alder, Kurt, Die Methoden der Dien-synthese. **165**, 159.
Alexander, E. siehe *Hevesy, G.* **167**, 247.
Alexander, Jerome, Colloid chemistry theoretical and applied. Bd. IV. **168**, 320.
Autenrieth siehe *Rojahn, C. A.* **168**, 316.

Bader, W., Die Technik der chemischen Operationen. **170**, 441.
Bary, Paul, Les colloïdes, leurs gelées et leurs solutions. **167**, 466.
Bauer, Eduard, Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la physique quantigue. **168**, 470.
Bjerrum, N., Kurzes Handbuch der anorganischen Chemie. **170**, 320.
Böttger, W. siehe *Scheibe, G.* **168**, 471.
Bolam, T. R., The Donnan Equilibria. **168**, 80.
— Die Donnan-Gleichgewichte und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse (Übersicht des vorigen). **170**, 443.
Bonhoeffer, K. F. und *Harteck, P.*, Grundlagen der Photochemie. **168**, 315.
Born, Max, Sieben Vorträge über Materie und Strahlung, ausgearbeitet von *F. Sauter*. **166**, 319.
Britton, Herbert T. S., Conductometric Analysis. **170**, 446.
Burger, H. C. siehe *Ornstein, L. S.* **168**, 318.

Clarke, George L., Applied X-Rays. **167**, 462.
Clusius, Claus, Kettenreaktionen. **165**, 239.

Dankwortt, P. W., Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. **169**, 472.
D'Ans, J., Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. **168**, 236.
Daure, Pierre, Introduction à l'étude de l'effet Raman. Ses applications chimiques. **169**, 159.
Davies, Cecil W., The Conductivity of Solutions. **168**, 320.
Daynes, H. A., Gasanalysis by Measurement of Thermal Conductivity. **166**, 473.
Degkwitz, Rudolf, Lipoide und Ionen. **167**, 245. **168**, 238, 468.
Dohse, H. und *Mark, H.*, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. **168**, 232.

Eder, J. M., Geschichte der Photographie. **166**, 472.
Eggert, J. und *Schiebold, E.*, Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie in Theorie und Praxis. **167**, 248.
Ehrenberg, R. siehe *Scheibe, G.* **168**, 471.
Elam, C. F. siehe *Knaggs, I. E.* **168**, 469.
Engel, A. und *Steenbeck, M.*, Elektrische Gasentladungen. Bd. I: Grundgesetze. **169**, 314.
Engelhardt, Victor, Handbuch der technischen Elektrochemie. Bd. I/3c, Bd. II/1 und 2. **167**, 246.
Enselme, J. siehe *Florence, G.* **165**, 478.
Eucken, Arnold, Grundriss der physikalischen Chemie. **170**, 440.
— Lehrbuch der Physik (*Müller-Pouillet*). Bd. IV/3: Elektrische Eigenschaften und Wirkungen der Elementarteilchen der Materie. **166**, 468.

Eucken, A. und *Jakob, M.*, Der Chemie-Ingenieur. **165**, 235. **166**, 470.
— — Bd. II/3: Messung von Zustandsgrössen im Betriebe. **168**, 232.
— und *Wolf, K. L.*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. VI/3: Positive Korpuskularstrahlen. **170**, 317.
v. Euler, H., Chemie der Enzyme II/3. Die Katalasen und die Enzyme der Oxydation und Reduktion. **170**, 444.

Faraday, Society, The Adsorption of Gases by Solids. **168**, 233.
Florence, G. und *Enselme, J.*, Les Problèmes de la Biochimie Moderne. **165**, 478.
Freudenberg, K., Stereochemie. IV., V. und VI. Lief. **165**, 154.
— Stereochemie. VII., VIII. und IX. Lief. **168**, 234.
Freundlich, H., Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen. **168**, 471.
Gerngross, O. und *Goebel, E.*, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrikation. **169**, 156.

Gmelius, Handbuch der anorganischen Chemie. Barium, Aluminium *B*, Eisen *A*/4, Wolfram. **167**, 460.
Goebel, E. siehe *Gerngross, O.*

Hagenbuch, W. E. siehe *Haworth, W. N.* **165**, 158.
Harteck, P. siehe *Bonhoeffer, K. F.* **168**, 315.
Hassel, O., Kristallchemie. **169**, 320.
Haworth, W. N., Die Konstitution der Kohlehydrate. Übersetzt von *Hagenbuch, W. E.* **165**, 158.
Hay, A. siehe *Meidinger, W.*
Hedges, E. S., Liesegangs Rings and other periodic structures. **168**, 233.
Heraeus, Die Heraeus-Vakuumschmelze. **166**, 474.
Herčik, F., Oberflächenspannung in Biologie und Medizin. **170**, 443.
Hevesy, G. und *Alexander, E.*, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. **167**, 247.
Hölzl, Franz, Anleitung zur Massanalyse. **168**, 316.
Hougen, O. A. und *Watson, K. M.*, Industrial Chemical Calculations. **168**, 237.

Jakob, M. siehe *Eucken, A.* **165**, 235. **166**, 470. **168**, 232.
Jellinek, Karl, Lehrbuch der physikalischen Chemie. IV. Bd. **167**, 164.
Jordan, Pascual, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. **165**, 156.

Karlik, B. siehe *Knaggs, I. E.* **168**, 469.
Kayser, H. und *Konen, H.*, Handbuch der Spektroskopie. Bd. VIII/1. **168**, 317.
Keinath, Georg, Archiv für technisches Messen. **167**, 164.
Kirchner, F., Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen. **165**, 160.
Klemperer, O., Einführung in die Elektronik. **170**, 319.
Knaggs, I. E., Karlik, B., Elam, C. F., Tables of Cubic Crystal Structure. **168**, 469.
Kohl, Hans, Kolloidchemie in der Keramik. **165**, 167.
Kohlrausch, Friedrich siehe *Krüger, Friedrich*. **166**, 473.
Kolloid-Gesellschaft, Filme und Fäden. **169**, 157.
Konen, H. siehe *Kayser, H.*
Kopaczewski, W., Traité de Biocolloidologie. Bd. I/4: Mesures optiques et données numériques. **167**, 466.

Kopaczewski, W., Traité de Biocolloidologie. Bd. II: Biocolloides. **168**, 469.
— Traité de Biocolloidologie. Bd. III: Phenomènes Colloidaux. **169**, 315.
Krause, M., Die Kältemaschinen und ihre thermodynamischen Grundlagen. **169**, 317.
Krüger, Friedrich, Kleiner Leitfaden der praktischen Physik (*Kohlrausch*, 5. Aufl.). **166**, 473.

Lederer, E. L., Kolloidchemie der Seifen. **168**, 234.
Lichtwitz, L., Liesegang, R. E. und *Spiro, K.*, Medizinische Kolloidlehre. **169**, 319.
Liesche, Otto, Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie. **165**, 238.
Liesegang, R. E. siehe *Lichtwitz, L.* **169**, 319.

Marcelin, André, Oberflächenlösungen. **169**, 159.
Mark, H. siehe *Dohse, H.* **168**, 232.
— siehe *Scheibe, G.* **168**, 471.
Martin, D. Johnston, Introduction to Thermodynamics for Chemists. **167**, 465.
Marx, E., Handbuch der Radiologie VI/1. Quantenmechanik der Materie und Strahlung. **166**, 156.
Masing, G., Ternäre Systeme. **166**, 318.
Maurach, H., Johann Kunckel (1630—1703). **167**, 461.
McAdams, William H., Heat Transmission. **167**, 167.
Meidinger, W., Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse (Handbuch von *Hay-Rohr*, Bd. V). **166**, 318.
Michaelis, L., Oxydations-Reduktionspotentiale. **167**, 246.
Mie, Gustav, Elektrodynamik. **168**, 79.
Mitchell, A. C. G. und *Zemansky, M. W.*, Resonance Radiation and Excited Atoms. **170**, 445.
Mittasch, A. und *Theis, E.*, Von *Davy* und *Döbereiner* bis *Deacon*. **167**, 459.
Moelwyn-Hughes, E. A., The Kinetics of Reactions in Solution. **169**, 318.
Moll, W. J. H. siehe *Ornstein, L. S.* **168**, 318.
Müller, Erich, Die elektrochemische (potentiometrische) Massanalyse. **169**, 156.
Müller-Pouillet siehe *Eucken, Arnold*. **166**, 468.

Nikuradse, A., Das flüssige Dielektrikum. **170**, 442.
Nord, F. F. und *Weidenhagen, R.*, Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. II. **166**, 157.
— — Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. III. **170**, 318.

Oppenheimer, Carl, Chemische Grundlagen der Lebensvorgänge. **168**, 80.
Ornstein, L. S., Moll, W. J. H. und *Burger, H. C.*, Objektive Spektralphotometrie. **168**, 318.
Osramkonzern, Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. III. **169**, 472.

Patrick, D. R., Asymmetric Synthesis and Asymmetric Induction. **170**, 445.
Patry, Marcel, Combustion et Détonation. **167**, 461.
Pawlowski-Doemens, Die brautechnischen Untersuchungsmethoden. **168**, 471.
Philipsborn, H., Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. **168**, 472.
Planck, Max, Wege zur physikalischen Erkenntnis. **167**, 165.
Polanyi, Michael, Atomic Reactions. **165**, 240.

Rohr, M. siehe *Meidinger, W.*
Rojahn, C. A., Quantitative chemische Analyse (*Autenrieth*, 5. Aufl.). **168**, 316.
Rupe, Hans, Adolf v. Baeyer als Lehrer und Forscher. **166**, 472.

Salmang, H., Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. **169**, 157.
Sauter, F. siehe *Born, Max.* **166**, 319.
Schäfer, Clemens, Einführung in die theoretische Physik, Bd. III/1. Elektrodynamik und Optik. **165**, 420.
Schaffner, A., Enzyme und ihre Bedeutung zur Konstitutionsermittlung von Naturstoffen. **169**, 160.
Scheibe, G., Mark, H. und *Ehrenberg, R.*, Spektroskopische und radiometrische Analyse. (Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von *W. Böttger.*) **168**, 471.
Schiebold, E. siehe *Eggert, J.* **167**, 248.
Schmidt, Hans, Fortschritte der Serologie. **168**, 315.
Schmidt, J., Forschungsergebnisse und Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1932. **170**, 442.
Schwarz, M., Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. **168**, 318.
Spiro, K. siehe *Lichtwitz, L.* **169**, 319.
Steenbeck, M. siehe *Engel, A.* **169**, 315.
Stettbacher, Alfred, Die Schiess- und Sprengstoffe. **167**, 463.
Stock, Alfred, Hydrides of Boron and Silicon. **168**, 470.
Stumper, Robert, Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihre Verhütung. **169**, 158.

Theis, E. siehe *Mittasch, A.* **167**, 459.
Thiene, Hermann. Glas. **167**, 166.

Urbach, Carl, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie. **166**, 474.
Utermark, Walter, Chemische Kampfstoffe und Industriegiftstoffe. **167**, 460.

Verschaffelt, J. E., Thermostatica. **169**, 316.

Wäser, Bruno, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. **167**, 458.
Walden, Paul, Mass, Zahl und Gewicht in der Chemie der Vergangenheit. **167**, 461.
Waldschmidt-Leitz, Ernst, Vorträge aus dem Gebiete der Eiweisschemie. **169**, 160.
Weidenhagen, R. siehe *Nord, F. F.* **166**, 157. **170**, 318.
Wieland, Heinrich, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge. **166**, 471.
Wolf, K. L. siehe *Eucken, A.*

Zehnder, L., Der Äther im Lichte der klassischen Zeit und der Neuzeit. **166**, 158.
Zemansky, M. W. siehe *Mitchell, A. C. G.* **170**, 445.
Zschimmer, E., Das System Kieselerde—Quarzgut und Quarzglas—Silikasteine. **165**, 478.